

# DIPLOMSKI RAD

Darko Zarić

Mentor: izv.prof. dr.sc. Leandra Vranješ Markić

## OSNOVNO STANJE He-He-Na TRIMERA

Split, 17.7.2015.

Odjel za fiziku  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Sveučilište u Splitu



# Sadržaj

1.	Uvod . . . . .	1
1.1.	Klasteri helija . . . . .	3
1.2.	Univerzalnost . . . . .	5
1.3.	Pregled istraživanja . . . . .	8
2.	Metode . . . . .	8
2.1.	Kvantne Monte Carlo simulacije na 0 K . . . . .	8
2.2.	Metropolis algoritam . . . . .	10
2.3.	Varijacijski Monte Carlo . . . . .	14
2.4.	Difuzijski Monte Carlo . . . . .	16
2.5.	Procjena halo stanja . . . . .	22
3.	Rezultati . . . . .	24
3.1.	Varijacijski Monte Carlo . . . . .	24
3.2.	Difuzijski Monte Carlo . . . . .	30
3.3.	Prostorna razdioba . . . . .	38
3.4.	Skaliranje . . . . .	39
4.	Rasprava . . . . .	41
5.	Zaključak . . . . .	42
A	Potencijali interakcije . . . . .	50
A.1.	HFDB . . . . .	50
A.2.	KTTY . . . . .	51

# Popis slika

1.1. Prikaz Borromeanovih prstenova. . . . .	2
1.2. Međuatomski potencijali za He-He, He-Li i He-Na sustave . . . . .	4
1.3. Energije vezanja trimera kao funkcija jakosti interakcije $\lambda$ , za fizikalnu vrijednost $\lambda = 1$ . Prikazani su $\lambda = \lambda_{\text{halo}} = 0.89$ (istočkana linija), $\lambda = \lambda_{\text{Efimov}} = 0.9741$ (iscrtkana linija), osnovna stanja (krugovi) i prva pobuđena stanja (kvadrati) . . . . .	7
2.4. Skica za proračun integrala Monte Carlo metodom. . . . .	11
3.5. Usporedba potencijala HFDB (He-He) i KTTY (He-Na). . . . .	24
3.6. Ovisnost energije $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ o parametru $a_1$ . . . . .	26
3.7. Ovisnost energije $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ o parametru $g_1$ . . . . .	26
3.8. Ovisnost energije $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ o parametru $a_2$ . . . . .	27
3.9. Ovisnost energije $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ o parametru $g_2$ . . . . .	27
3.10. Ovisnost energije $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ o parametru $a_1$ . . . . .	28
3.11. Ovisnost energije $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ o parametru $g_1$ . . . . .	28
3.12. Ovisnost energije $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ o parametru $a_2$ . . . . .	29
3.13. Ovisnost energije $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ o parametru $g_2$ . . . . .	29
3.14. Ovisnost energije o prijađenom vremenu(bloku) za $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ . Crvenom bojom je prikazana prosječna energija po bloku $\langle E_b \rangle$ , a zelenom ukupna prosječna energija $\langle E \rangle$ . U zagradama je dan ukupan broj koraka u simulaciji. . . . .	30
3.15. Ovisnost energije o prijađenom vremenu(bloku) za $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ . Crvenom bojom je prikazana prosječna energija po bloku $\langle E_b \rangle$ , a zelenom ukupna prosječna energija $\langle E \rangle$ . U zagradama je dan ukupan broj koraka u simulaciji. . . . .	31
3.16. Ovisnost energije o prijađenom vremenu za $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ . Prikazane su izračunate prosječne energije za različiti postotak preskočenih početnih blokova. . . . .	32
3.17. Ovisnost energije o prijađenom vremenu za $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ . Prikazane su izračunate prosječne energije za različiti postotak preskočenih početnih blokova. . . . .	33
3.18. Ovisnost standardne devijacije o broju grupiranih blokova za $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ . . . . .	34
3.19. Ovisnost standardne devijacije o broju grupiranih blokova za $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ . . . . .	34
3.20. Ovisnost izračunate energije o vremenskom koraku za $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ . . . . .	36

3.21. Usporedba fitova energija za različite brojeve šetača za trimer ${}^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ .	
Gore navedene energije dobivene su ekstrapolacijom za $\Delta\tau = 0 \text{ mK}^{-1}$ .	36
3.22. Ovisnost izračunate energije o vremenskom koraku za ${}^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ .	37
3.23. Usporedba fitova energija za različite brojeve šetača za trimer ${}^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ .	
Gore navedene energije dobivene su ekstrapolacijom za $\Delta\tau = 0 \text{ mK}^{-1}$ .	37
3.24. Distribucija udaljenosti ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$ i ${}^4\text{He}-{}^{23}\text{Na}$ za ${}^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ trimer.	38
3.25. Distribucija udaljenosti ${}^4\text{He}/{}^{23}\text{Na}$ od centra mase u ${}^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ trimernu.	39
3.26. Skalirana širina $Y_\rho$ prikazana u ovisnosti o skaliranoj energiji $X_E$ za osnovno stanje trimera.	40

# Popis tablica

1.1. Klasifikacija stanja trimera obzirom na ukupan broj vezanih podsustava dimera $n_2$ . . . . .	2
1.2. Teorijski izračunate energije vezanja za osnovna stanja nekih helij-alkalij dvoatomskih molekula i njihove prosječne veličine . . . . .	4
3.3. Korišten raspon parametara i vrijednost parametara koji minimiziraju energiju za $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ . . . . .	25
3.4. Korišten raspon parametara i vrijednost parametara koji minimiziraju energiju za $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ . . . . .	25
3.5. Prosjeci kvadrata međučestičnih udaljenosti za dane trimere. . . . .	39
3.6. Prosječne međučestične udaljenosti za dane trimere. . . . .	40
4.7. Usporedba dobivenih rezultata energije s već poznatim vrijednostima. Energije su dane u jedinicama mK. . . . .	41
1.8. Parametri HFDB potencijala . . . . .	50
1.9. Parametri za KTTY model potencijala dani u atomskim jedinicama (au) te prikazani za interakciju helij-alkalijski metal . . . . .	51

## Sažetak

U ovom se radu korištenjem metoda kvantnog Monte Carla proučavaju osnovna stanja trimera  $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  i  $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ , koji predstavljaju slabo vezana stanja.

Prvo su određene energije osnovnih stanja i rezultati su uspoređeni s vrijednostima koji su procijenili drugi autori koristeći različite metode i potencijale interakcije.

Koristeći čiste estimatore difuzijskog Monte Carla određene su srednje kvadratne međučestične udaljenosti, te prostorne razdiobe za  $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ .

Ispitan je uvjet za halo stanja trimera i procijenjen je njihov položaj u odnosu na univerzalnu liniju.

# 1. Uvod

Moderna višečestična kvantna teorija postala je jedna od najfundamentálnijih i uzbudljivijih područja moderne fizike. Njezini ciljevi su razumijevanje i predviđanje proizlazećih svojstava makroskopske materije koje imaju svoje podrijetlo u temeljnim interakcijama između elementarnih sastavnica.

Pod pojmom klaster [1] [2] smatramo nakupine od dvije do nekoliko milijuna jedinki. One formiraju vezani sustav ako je energija sustava negativna, odnosno metastabilni sustav, koji nije efektivno vezan, ako je energija sustava veća ili jednaka zbroju energija njegovih podsustava. Za razliku od molekula, klasteri mogu formirati vezani sustav od proizvoljnog broja jedinki. Dimer nazivamo sustav od dvije jedinice, odnosno dva monomera, trimer sustav od tri monomera itd. Klasteri u kojima su izraženi kvantni efekti poput tuneliranja, nultog gibanja, kvantizacije itd. nazivamo kvantni klasteri. Teorijska istraživanja kvantnih klastera doprinijela su boljem razumijevanju mnogih kvantnih fenomena. Klasteri na okupu mogu držati kovalentne, metalne, ionske, te van der Waalove interakcije. U ovom radu nama će posebno biti zanimljive ove posljednje interakcije.

Svojstva kvantnih klastera mogu se odrediti korištenjem kvantnih Monte Carlo (QMC) metoda [3] [4]. U granici  $T \rightarrow 0$  moguće je točno odrediti svojstva osnovnog stanja klastera ako je model potencijalne energije točan.

Danas proračuni ovog tipa omogućavaju preciznije procjene od eksperimenata, no ta dva pristupa se međusobno nadopunjavaju. Naime, iako su teorijske procjene često ostvarive na precizniji i jednostavniji način, točnost predviđanja ovisi o modelu potencijalne energije čiju kvalitetu mogu ocijeniti tek eksperimentalna opažanja.

U slobodnom trodimenzionalnom (3D) prostoru, privlačni kratkodosežni potencijali ne proizvode uvijek vezana stanja. Za vezanje danih masa sastavnih dijelova sustava, potrebna je minimalna jačina međudjelovanja. Ekvivalentno, čestice trebaju imati dovoljnu masu da budu zarobljene vezujućim djelovanjem danog potencijala. Inače, čestice s manjom masom će imati veću energiju nultog gibanja i tako teže tvoriti vezane sustave.

Male slabo vezane klasteri karakterizira slab privlačni dio potencijala interakcije i mala masa. Neki od njih formiraju egzotična stanja uz koja je vezan koncept univerzalnosti. Tako se npr. dvije čestice, koje su na pragu vezanja, dodavanjem treće mogu vezati u Efimovljeva stanja [5] koje karakterizira beskonačna serija univerzalno skaliranih nivoa. Naime, svakim povećanjem sustava za faktor  $\lambda$  dobiva se novi  $\lambda^2$  puta slabije vezan sustav. Efimovljeva su stanja neovisna o vrsti interakcije pa se u principu mogu promatrati u svim kvantno-mehaničkim sustavima bilo molekula, atoma ili nukleona ... Ta su stanja veoma posebna zbog njihove čiste kvantno-mehaničke prirode. Naime, širina tročestičnog Efimovljeva stanja mnogo je veća od dosega individualnih interakcija parova.

Koncept univerzalnosti vezuje se i uz kvantna halo stanja [6]. Radi se o slabo vezanim prostorno širokim sustavima koji većim dijelom zadiru u klasično zabran-

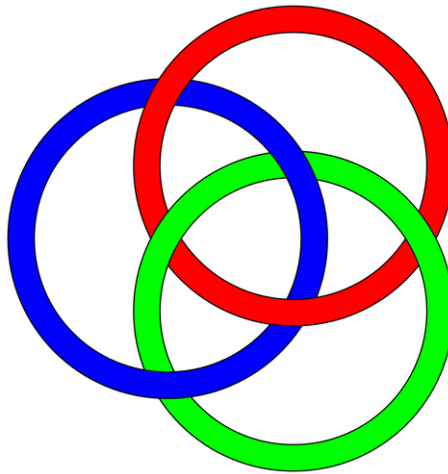
jena područja. Univerzalnost u ovom kontekstu znači da osobine sustava ne ovise o detaljima potencijala interakcije te su predvidive bilo kojim potencijalom koji ima jednu ili nekoliko istih integralnih osobina. Takva su stanja prvo uočena u nuklearnoj fizici [7] gdje kao primjer možemo navesti jezgru atoma  $^{11}_3\text{Li}$  (11 nukleona) čija je širina slična širini jezgre  $^{208}_{82}\text{Pb}$  (208 nukleona). Spomenuta jezgra  $^{11}\text{Li}$  promatrana je s obzirom na lokaliziranost njenih komponenti kao trimer jezgre  $^9\text{Li} + \text{neutron} + \text{neutron}$ .

Dakle, u tom su kontekstu posebno zanimljivi sustavi koji su široki obzirom na jedinke koje ih tvore. Prvotno su halo stanja intenzivno proučavana, gdje su i uočena, u nuklearnoj fizici [6] [8] [9], te je potvrđena njihova pojava u dimerima i trimerima. Zanimljivo svojstvo tročestičnih sustava je mogućnost formiranja vezanih stanja čak i kad takva ne postoje za zasebne dvočestične sustave. Naime, ovisno o jedinkama, koje tvore trimer, uklanjanjem jedne jedinke trimera možemo dobiti različit ukupan broj  $n_2$  samostalno vezanih podsustava dimera (tablica 1.1.).

Stanje trimera :	Borromeanovo[6]	tango[10]	samba[11]	svevezano
$n_2$ :	0	1	2	3

Tablica 1.1.: Klasifikacija stanja trimera obzirom na ukupan broj vezanih podsustava dimera  $n_2$ .

Borromeanova stanja se nazivaju prema Borromeanovim prstenovima (slika 1.1.), koji su isprepleteni na topološki suptilan način, tako da ako se ijedan ukloni, ostala dva bi bila nepovezana. U nuklearnoj su fizici već godinama poznati primjeri takvih stanja. Npr. jezgra  $^6\text{He}$  vezana je naspram stabilnim disocijacijama, a  $^5\text{He}$  je metastabilna. Ako zanemarimo unutarnju strukturu  $\alpha$  ( $^4\text{He}$ ) čestice, što je razumna aproksimacija,  $^6\text{He}$  je vezan ( $\alpha$ -n-n) sustav, dok niti ( $\alpha$ -n) ni (n-n) nisu efektivno vezani. Stoga je  $^6\text{He}$  Borromeanovo stanje.



Slika 1.1.: Prikaz Borromeanovih prstenova.



## 1.1. Klasteri helija

Atom helija (He) ima dva elektrona koji u osnovnom stanju popunjavaju njegovu prvu elektronsku ljusku. Stoga ima stabilnu sfernosimetričnu strukturu, vrlo se teško polarizira te je međudjelovanje između dva atoma vrlo slabo, van der Waalsovog tipa. U prirodi se javlja u obliku dvaju stabilnih izotopa:  $^4\text{He}$  čija se jezgra sastoji od 2 protona (p) i 2 neutrona (n), te  $^3\text{He}$  čija se jezgra sastoji od 2 p i 1 n.  $^4\text{He}$  je bozon spina 0, a  $^3\text{He}$  je fermion spina 1/2. Na Zemlji nastaje prirodnim  $\alpha$ -raspadom težih radioaktivnih elemenata gdje kao produkt nastaje  $\alpha$ -čestica, jezgra izotopa  $^4\text{He}$ .

Mali He klasteri posebno su zanimljivi jer je eksperimentalno [12] pokazana pojava mikroskopske suprafluidnosti.

Klasteri  $^4\text{He}_N$  imaju vezano osnovno stanje za svaki  $N \geq 2$  [13], dok je za formiranje stabilnog  $^3\text{He}_N$  potrebno barem  $M = 30$  atoma [14]. U miješanim klasterima  $^4\text{He}_{N \leq 8} ^3\text{He}_{M \leq 20}$  [15] [16] [17], uočena je pojava magičnih brojeva  $M = 2, 8, 20$  za koje je izraženije vezanje osnovnog stanja. Za  $N = 1$  pojavljuje se stabilno stanje tek dodavanjem  $M = 20$  atoma  $^3\text{He}$ . Dakle, dodavanjem jednog bozona, broj atoma  $^3\text{He}$ , potreban za vezanje klastera, smanjuje se s 30 na 20. Za  $N = 2$  formira se stabilno osnovno stanje dodavanjem redom  $M = 1, 2, 8$  i  $M \geq 14$  atoma  $^3\text{He}$ . Za  $N = 3, 4$  procijenjena su vezana stanja za sve  $M$  s time da su se metastabilnima pokazali  $^4\text{He}_3 ^3\text{He}_{3,9,10,11}$  i  $^4\text{He}_4 ^3\text{He}_9$ . Nezavisno je potvrđena stabilnost klastera  $^4\text{He}_N ^3\text{He}$  i  $^4\text{He}_N ^3\text{He}_2$  za svaki  $N > 1$  [18].

Stoga helijev dimer ima vezano stanje samo kada se dimer sastoji od dva  $^4\text{He}$  izotopa, čija je energija vezanja reda milikelvina. Ne postoji vezano stanje za  $^3\text{He}^4\text{He}$  ili  $^3\text{He}_2$  kombinacije. Prema tome i zbog ogromne širine helijevih trimera [19], trimer  $^4\text{He}_2 ^3\text{He}$  primjer je tango halo, a  $^4\text{He}_3$  primjer svevezanog stanja.

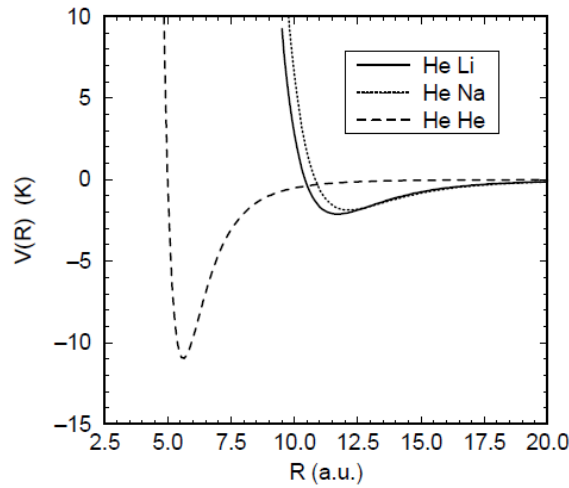
Prije 20-ak godina masenom spektroskopijom je eksperimentalno potvrđena [20] [21] stabilnost dimera  $^4\text{He}_2$ , a difrakcijom kroz transmisijsku rešetku potvrđeno [22] [23] je postojanje dimera i trimera  $^4\text{He}$ .

Analizom eksperimentalnih rezultata dobivenih difrakcijom snopa helijevih klastera kroz transmisijsku rešetku reda 100 nm, procijenjena je energija vezanja dimera  $^4\text{He}$ ,  $|E| = 1.1 + 0.3 / - 0.2$  mK, i srednja udaljenost jezgri atoma  $^4\text{He}$ ,  $\langle r \rangle = 52(4)$  Å [24]. Pola desetljeća kasnije, difrakcijom je potvrđena egzistencija nekih miješanih klastera  $^4\text{He}_N ^3\text{He}_M$  [25] do 8 atoma. Desetljeće kasnije, odnosno prije nekoliko mjeseci, uspješno su izvedene Coulombove eksplozije trimera  $^4\text{He}_3$  i  $^4\text{He}_2 ^3\text{He}$  prethodno razdvojenih transmisijском difrakcijskom rešetkom [26]. Analizom mjerenja određene su razdiobe međučestičnih udaljenosti raznih parova i kutova između parova atoma u trimerima  $^4\text{He}_3$  i  $^4\text{He}_2 ^3\text{He}$ . Uz to je potvrđeno da je osnovno stanje klastera  $^4\text{He}_2 ^3\text{He}$  halo stanje. Ovo ukazuje da bi se uskoro mogli detektirati i drugi kvantni halo trimeri, te je stoga teorijski interesantno predvidjeti koji bi sve mogli imati vezana stanja i koje su fizikalne osobine tih stanja.

## Dimeri i trimeri helija s alkalijskim metalima

Osim dobro proučenih helijevih dimera i trimera, bilo je malo primjera slabo vezanih dvoatomskih ili troatomskih molekula koje imaju energiju vezanja 1 K ili manje. No, poznato je da van der Waals interakcijski potencijali između He i alkalijskih atoma imaju vrlo plitke jame. Ti potencijali su eksperimentalno istraženi još od 1970-ih iz eksperimenata raspršenja. He-alkalij potencijali su slabiji nego He-He potencijali, stoga bi mogli naći slabo vezane dvoatomske molekule HeX i troatomske molekule HeHeX (X-alkalij metal) koje imaju energije vezanja usporedive s helijevim dimerima, odnosno trimerima. Stoga se možemo zapitati postoje li neke HeHeX troatomske molekule koje bi bile Efimovljevo ili halo stanje.

Na slici 1.2. prikazani su He-He, He-Li i He-Na potencijali međudjelovanja koji su dostupni iz literature [27]. Možemo primijetiti da su He-Li i He-Na potencijali mnogo plići nego He-He potencijal, i imaju minimum na većim međujezgrenim udaljenostima.



Slika 1.2.: Međuatomski potencijali [27] za He-He, He-Li i He-Na sustave [28].

Koristeći te potencijale može se numerički riješiti radijalna jednadžba dva tijela za energije vezanja raznih kombinacija izotopa.

Rezultati su prikazani u tablici 1.2.

		<sup>4</sup> He	<sup>3</sup> He	<sup>6</sup> Li	<sup>7</sup> Li	<sup>23</sup> Na
<sup>4</sup> He	$E_b$ (mK)	1.31	—	0.12	2.16	28.98
	$\langle r \rangle$ (au)	97.88	—	287.46	77.31	29.12
<sup>3</sup> He	$E_b$ (mK)	—	—	—	—	1.24
	$\langle r \rangle$ (au)	—	—	—	—	96.06

Tablica 1.2.: Teorijski izračunate energije vezanja za osnovna stanja nekih helij-alkalij dvoatomskih molekula i njihove prosječne veličine [28].

Iz svojstvenih funkcija može se odrediti prosječna veličina  $\langle r \rangle$ . Energija vezanja osjetljivo ovisi o reduciranoj masi. Vidimo da <sup>4</sup>He<sup>7</sup>Li ima veću energiju vezanja od

$^4\text{He}_2$  iako je He-He potencijal dublji od He-Li potencijala. No, energija vezanja  $^4\text{He}^6\text{Li}$  (0.12 mK) je manja nego od  $^4\text{He}_2$  (1.31 mK). Prosječna udaljenost između helijevih atoma u  $^4\text{He}_2$  je izračunata na 97.88 a.u., što je manje od vrijednosti 287.5 a.u. za  $^4\text{He}^6\text{Li}$  [29]. Zbog toga  $^4\text{He}_2$  više nije najveća dvoatomska molekula.

Kada se  $^4\text{He}$  zamijeni s  $^3\text{He}$ , nalazimo da samo  $^3\text{He}^{23}\text{Na}$  posjeduje vezano stanje. Druge kombinacije masa ne formiraju stabilne dvoatomske molekule.

Iz istraživanja [30] se dobiva da je  $^3\text{He}^3\text{He}^{85}\text{Rb}$  Borromeanovo stanje. Dobivaju vezana stanja za  $^3\text{He}^3\text{He}^{85}\text{Rb}$ ,  $^3\text{He}^4\text{He}^{85}\text{Rb}$  i  $^4\text{He}^4\text{He}^{85}\text{Rb}$  trimere, a  $^3\text{He}^3\text{He}^{85}\text{Rb}$  je Borromeanovo stanje, kako nema vezanih stanja  $^3\text{He}^3\text{He}$  i  $^3\text{He}^{85}\text{Rb}$  dimera. Također nedavna su istraživanja pokazala [31] da  $^4\text{He}^3\text{He}^7\text{Li}$ ,  $^4\text{He}^3\text{He}^{39}\text{K}$ ,  $^4\text{He}^3\text{He}^{41}\text{K}$  čine tango stanja, a  $^3\text{He}_2^{23}\text{Na}$  i  $^3\text{He}_2^{41}\text{K}$  samba stanja.

## 1.2. Univerzalnost

Univerzalnost je bitna u mnogim područjima fizike jer omogućava povezivanje fenomena na različitim skalama energija i prostornih širina.

Univerzalno skaliranje pobuđenih Efimovljevih stanja [5] u trenutku objave djelovalo je kao bizarna predikcija, te je privuklo pažnju fizičara.

Kroz proteklih par godina, kroz istraživanja u polju ultrahladnih plinova, porastao je interes za ovim stanjima i drugim univerzalnim svojstvima vezanja malih klastera.

U posljednjih su par godina detektirani [32] [33] [34] ogromni Efimovljevi trimeri uključujući i miješane sustave [35].

Iako fizika molekularnih slabo vezanih klastera nije ista kao za ultrahladne plinove, zanimljivo je istražiti ponašaju li se sustavi od nekoliko čestica slično, ukazujući na pojavu univerzalnosti. Slabo vezani klasteri također su kandidati za Efimovljeva stanja. Pobuđeno stanje klastera  $^4\text{He}_3$  predviđeno je kao Efimovljevo stanje [36] [37], a nedavno je i eksperimentalno potvrđeno [38].

Halo stanja su vezana stanja klastera čestica čiji se radijusi protežu duboko u klasično zabranjena područja. Primijećena su prvo [7] [39] i tradicionalno istraživana u nuklearnoj fizici [6] [8] [9], a primijećeno je njihovo postojanje i u molekularnoj fizici gdje su nedavno kreirana u ultrahladnim plinovima.

Univerzalnost u ovom kontekstu znači da detalji potencijala interakcije nisu važni, već se sve osobine sustava mogu predvidjeti s bilo kojim potencijalom interakcije koji ima jednu ili nekoliko istih integralnih osobina.

Poznati halo dimeri protežu se preko 16 redova veličina energijske skale. Neovisnost o detaljima interakcije jedinki, koje tvore dimer, očita je iz činjenice da se svojstva dimera mogu izraziti preko duljine raspršenja  $s$ -vala,  $a_s$ . Koncept univerzalnosti kvantnih halo stanja proširen je i na višestruke sustave [7] [40] [41].

Kao u slučaju dimera, ako univerzalnost postoji, svojstva sustava možemo opisati međudeističnim potencijalom koji ima jedan ili nekoliko istih parametara raspršenja.

Vrlo je brzo bilo postalo jasno kako je radijalna izduženost klastera fundamentalna veličina pomoću koje možemo karakterizirati halo stanja. Kako bi se usporedili sustavi različitih područja fizike, bile su uvedene bezdimenzionalne skalirane varijable te uspoređene skalirane energije i skalirane širine [42] [43]. Jensen *et al.* u svom radu [42] ukazuju na približno univerzalno skaliranje trimera. Prilikom demonstracije neovisnosti osobina halo dimera i trimera o detaljima potencijala interakcije, u literaturi su u početku bila korištena dva načina skaliranja energije i širine tih sustava. Međutim, energije i veličine nisu bile dovoljno precizno određene za dovoljan broj primjera takvih sustava. Stoga se nije mogao dati odgovor na pitanje je li neki od tih načina skaliranja bolji. Posebno u slučaju trimera nije bilo jasno postoji li jedinstvena veza između osobina različitih tipova tih stanja.

Kasnije je proveden [31] precizan proračun tih veličina za realne slabo vezane klastere atoma čije su interakcije poznatije nego u nuklearnim sustavima gdje su halo stanja bila tradicionalno proučavana. Tako je za dimere i trimere utvrđeno koji je način skaliranja (opisan kasnije u poglavlju 2.5.) bolji u smislu univerzalnog odnosa skaliranih širina i energija. Dobivene su univerzalne linije odnosa skaliranih veličina, neovisne o modelu interakcije, dakle primjenjive, ne samo u atomskoj i molekularnoj, već na halo stanja u svim područjima fizike. Štoviše, pokazano je protezanje univerzalnih linija i van halo područja. Analiza je još bogatija za trimere jer slabljenjem vezanja dolazi do odvajanja tango halo univerzalne linije od Borromeanove halo univerzalne linije. Iznenadujuće je da univerzalni zakon vrijedi čak i izvan halo limita za dimere i trimere.

Eksperimentalno je potvrđeno nekoliko molekularnih kvantnih hala. Npr. kao što je već opisano, korištenjem difrakcije na nanoskopskoj rešetci potvrdili su dimer  $^4\text{He}_2$  [44] i trimer  $^4\text{He}_2^3\text{He}$  [25]

Nedavno je detektiran i HeLi dimer [29], a procijenjene su [45] čak i strukturne osobine He trimera. Dakle, uskoro bi se mogla pojaviti i preciznija eksperimentalna mjerenja raznih svojstava sustava od 3 i više čestica.

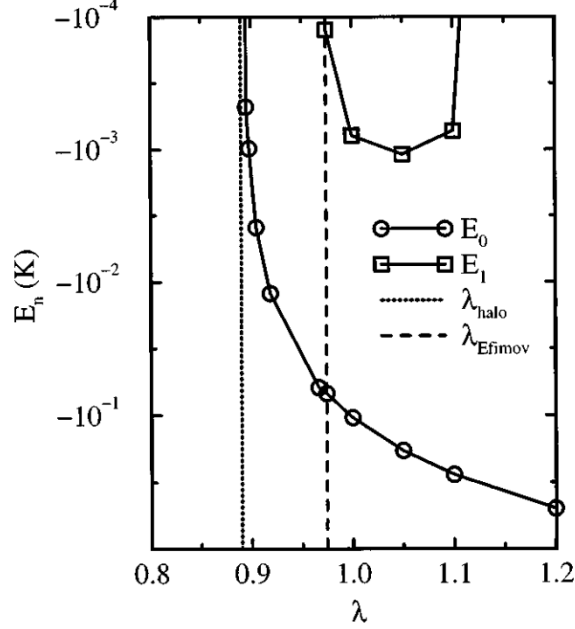
### Ovisnost vezanih stanja o jačini interakcije

Korisno je opisati kvalitativno spektar tri tijela u odnosu na spektar dva tijela kao funkciju interakcijske jakosti dva tijela. Tako će postati jasniji odnos između Efimovljevih, halo i normalnih stanja kako se mijenja jakost interakcije.

Razmotrimo sustav koji međudjeluje kroz privlačni, kratkodosežni potencijal tijela  $\lambda U(r)$  međudjelovanja dviju čestica udaljenih  $r$ , gdje je  $\lambda$  konstanta s kojom prilagođavamo jakost interakcije. Uzimamo  $\lambda = 1$  kao fizikalnu vrijednost. Interakcija triju čestica u položaju  $\vec{R} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ , gdje su dvočestične udaljenosti  $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ , u aproksimaciji onda iznosi

$$V(\vec{R}) = \lambda[U(r_{12}) + U(r_{13}) + U(r_{23})]. \quad (1)$$

Na slici 1.3. prikazane su energije vezanja za  $^4\text{He}_3$  u ovisnosti o  $\lambda$ . Za  $\lambda < \lambda_{\text{Efimov}}$ ,  $E = 0$  odgovara trima slobodnim atomima, dok za  $\lambda > \lambda_{\text{Efimov}}$ ,  $E = 0$  odgovara jednom atomu slobodnom u odnosu na dva vezana atoma.



Slika 1.3.: Energije vezanja trimera kao funkcija jakosti interakcije  $\lambda$ , za fizikalnu vrijednost  $\lambda = 1$ . Prikazani su  $\lambda = \lambda_{\text{halo}} = 0.89$  (istočkana linija),  $\lambda = \lambda_{\text{Efimov}} = 0.9741$  (iscrtkana linija), osnovna stanja (krugovi) i prva pobuđena stanja (kvadrati) [46].

Počevši od granice slobodnih čestica,  $\lambda = 0$ , ne postoje niti vezana stanja dvaju tijela, niti za tri tijela. Kako povećavamo  $\lambda$ , nakon  $\lambda = \lambda_{\text{halo}}$  (točkasta linija) počinju se pojavljivati vezana stanja triju tijela. Zbog toga što ova vezana stanja triju tijela postoje kada nema vezanih stanja dvaju tijela, ova se stanja zovu Borromeanova halo stanja. Ona opstaju i njihov se broj povećava sve dok  $\lambda$  ne dosegne vrijednost  $\lambda_{\text{Efimov}}$  (isprekidana crta) za koju je dvočestično s-valno stanje na pragu vezanja. Kako se  $\lambda$  povećava prema  $\lambda_{\text{Efimov}}$ , broj vezanih stanja triju tijela povećava se naglo i postaje beskonačan za  $\lambda = \lambda_{\text{Efimov}}$  i onda se naglo smanjuje kako se  $\lambda$  povećava iznad  $\lambda_{\text{Efimov}}$ . U okolini  $\lambda \approx \lambda_{\text{Efimov}}$ , tročestična stanja tipično imaju vrlo velik prostorni doseg.

Energija osnovnog stanja tročestičnog sustava smanjuje se kako se  $\lambda$  povećava od halo do Efimovljeve granice neovisno o broju vezanih stanja. Kako se  $\lambda$  povećava iznad  $\lambda_{\text{Efimov}}$ , energija osnovnog stanja tročestičnog sustava nastavlja se snižavati premda se smanjuje broj vezanih tročestičnih stanja. Dakle, počevši od  $\lambda_{\text{Efimov}}$ , broj vezanih stanja triju tijela opada kako se jakost interakcije,  $\lambda$ , povećava. Ovo svojstvo, vrijedno spomena, ustvari je određujuće svojstvo Efimovljevih stanja. Stanja koja nestaju su Efimovljeva stanja, dok su ostala stanja, koja ostaju normalna stanja.

Za  $^4\text{He}_3$  trimer Esry *et. al.* procijenili su  $E_0 = -0.1061$  K (-0.2937 K) i  $E_1 = -2.118$  mK (-3.518 mK), gdje je u zagradama dana donja granica rezultata.

### 1.3. Pregled istraživanja

Iz dosadašnjih istraživanja naslućuje se da bi trimeri He-He-Na mogli biti dobri kandidati za halo stanja. Cilj istraživanja provedenih unutar ovog rada jest proučavanje slabo vezanih stanja trimera  $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  i  $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ . Pretpostavlja se da je  $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  trimer kvantno halo stanje te će mu biti određena energijska i strukturna svojstva. Kako za  $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$  trimer postoje dostupne vrijednosti u literaturi, kao provjera će se također ispitati i ta svojstva, te usporediti s poznatim vrijednostima. Proračuni u ovom radu provedeni su korištenjem stohastičkih metoda, varijacijski Monte Carlo (VMC) i difuzijski Monte Carlo (DMC). Miješani estimatori se koriste za procjenu energije, a čisti estimatori su korišteni u dijelovima proračuna vezanim za određivanje strukture klastera. Monte Carlo metode se mogu naći u 2. poglavlju ovog rada. U 3. poglavlju su prezentirani rezultati dobiveni stohastičkim metodama, te su dane vrijednosti dostupne iz literature. Zatim su u 4. poglavlju raspravljani dobiveni rezultati i njihova usporedba s već poznatim vrijednostima. Također je komentiran uvjet za halo trimere, te položaj na univerzalnoj liniji. U 5. poglavlju su sabrani zaključci koji su proizašli kao rezultat istraživanja ovog rada. Također su navedena istraživanja koja bi se mogla daljnje nastaviti. U dodatku je dan pregled potencijala interakcije dviju čestica korištenih u ovom radu.

## 2. Metode

### 2.1. Kvantne Monte Carlo simulacije na 0 K

Bilo kakav postupak, koji se koristi nizom slučajnih brojeva, naziva se Monte Carlo. Povijest kvantnih Monte Carlo metoda usko je povezana s fizikom kondenzirane materije helija [47]. Osim zbog jedinstvenih svojstava kao što je superfluidnost, helij nudi teorijskim fizičarima [48] [49], mnoštvo drugih zanimljivih svojstava. Zatvorena struktura ljuski helijevih atoma čini mogućim promatrati ih kao sferne objekte. Ovo svojstvo je još više naglašeno gledajući pripadne energijske skale: u tekućem heliju interakcijska energija je u rasponu desetak Kelvina, pet redova veličine manje od tipičnih elektronskih energija unutar atoma. Stoga je međuatomski potencijal radikalno, uparen i neovisan o spinu. Danas se zna s velikom točnošću. Uzimajući u obzir međuatomski potencijal kao jedini stvarni unos u egzaktnom Monte Carlo algoritmu (Green's function Monte Carlo (GFMC) [3] [47] i DMC [50] [3]), bilo je moguće odrediti mnogo eksperimentalnih podataka s velikom preciznošću. Teško je naći drugo područje u fizici kondenzirane materije gdje mikroskopski pristup postiže sličnu preciznost, pogotovo u sustavima u kojima je kvantna teorija apsolutno potrebna kao u suprafluidnom heliju.

Jako odbojni dio međuatomskog potencijala na malim udaljenostima, koji je u prvim proračunima bio smatran Lennard-Jones tipom, čini primjenu standardnih perturbativnih metoda nepouzdanom. Ovaj problem nije prisutan u varijacijskom pristupu, ako je probna valna funkcija dobro odabrana. Za bozonsku tekućinu  $^4\text{He}$  na tempera-

turi 0 K, probna valna funkcija mora iščezavati kada se dvije čestice preklapaju. Ovaj uvjet je zadovoljen definirajući valnu funkciju kao produkt dvočestičnih korelacijskih faktora  $f_2(r_{ij})$ :

$$\psi = \prod_{i < j} f_2(r_{ij}), \quad (2)$$

s  $f_2(r_{ij}) = 0$  za  $r_{ij} < \sigma$ , gdje je  $\sigma$  “dijametar” atoma. Takva probna valna funkcija je danas poznata kao Jastrowljeva probna valna funkcija [51]. McMillan [19] je bio prvi koji je primijetio vezu između očekivane vrijednosti energije s Jastrowljevom funkcijom i metode za generiranje nasumičnih varijabli od općenite distribucijske funkcije vjerojatnosti, koju je predložio Metropolis [52] nekoliko godina prije toga. Značajni rad McMillana uveo je VMC metodu za proučavanje kvantnih fluida [53] [3], metodu koja je iznimno plodna u polju mnogo godina.

U VMC pristupu, pojedinačni oblik dvočestičnog korelacijskog faktora utječe direktno na kvalitetu gornje dobivene granice.

VMC metoda je dokazala korisnost u varijacijskoj teoriji primijenjenoj na kvantne tekućine. Uzastopna poboljšanja probne valne funkcije smanjili su razlike između gornje granice i eksperimentalnih podataka. Unatoč tome, znatne razlike na kvantitativnom nivou preostaju. Moćnija metoda razvijena je od strane Kalosa u šezdesetima i sedamdesetima [47]. Ova metoda, znana kao GFMC, dopušta egzaktno rješenje Schrödingerove jednadžbe u mnogo bozonskim problemima. Schrödingerova jednadžba napisana u imaginarnom vremenu rješava se stohastički aproksimirajući vremenski neovisnu Greenovu funkciju metodom Bornove serije u određenoj domeni. Nakon nekih početnih primjeni u problemima nekoliko tijela [54] - [55], Kalos s pomoćnom probnom valnom funkcijom uvodi značajni odabir u metodu. Uvođenje značajnog odabira bilo je ključno da se poboljša efikasnost ove metode. GFMC je prvo primijenjen na homogeni plin [56], [57], a zatim na proučavanje svojstava tekućeg i krutog  $^4\text{He}$  [58]. To je otvorilo novu eru u primjeni Monte Carlo metode na teoriju kondenzirane materije sa znanstvenim radom koji raste od tada.

Anderson [59] 1975. predlaže alternativnu metodu GFMC-a, ali s istim ciljem: rješenje osnovnog stanja. Ovaj novi pristup, znan kao DMC zasniva se na kratko vremenskim aproksimacijama vremenski zavisne Greenove funkcije. Anderson je primijenio DMC metodu na neke atome i molekule [60] [61], a nekoliko godina kasnije Ceperley i Alder [62] proširuju formalizam na homogene sustave. Od tih pionirskih izračuna DMC metoda [3], [50], [63] je naširoko primijenjena pri proučavanju atomskih, molekularnih i svojstava kvantnih tekućina. Originalna DMC metoda rezultira linearnom ovisnošću vremenskog koraka korištenom u simulaciji, stoga je potrebno odstraniti utjecaj ekstrapolirajući na vremenski korak nula. Znatno poboljšanje u ovom tehničkom problemu učinio je Chin [64] koji je dokazao pouzdanost novih DMC algoritama, koji su drugog reda po vremenskom koraku. Nedavnije, Forbert i Chin [65] su zadovoljavajuće proširili DMC metodu do četvrtog reda i tako s praktičkog

aspekta, eliminirali ovisnost o vremenskom koraku.

## 2.2. Metropolis algoritam

### Generiranje slučajnih brojeva

Niz brojeva nazivamo slučajnim ako ne postoje korelacije među elementima niza. Slučajnost međutim nužno ne povlači jednaku vjerojatnost pojavljivanja svih brojeva u nizu. Matematički, vjerojatnost dobivanja nekog slučajnog broja, opisujemo funkcijom raspodjele  $P(r)$ . To znači da je vjerojatnost nekog slučajnog broja  $r_i$  u intervalu  $[r, r + dr]$  jednaka  $P(r)dr$ . Standardni generatori slučajnih brojeva koji su ugrađeni u računala generiraju jednolike raspodjele ( $P(r) = 1$ ) između 0 i 1. Drugim riječima standardni generator slučajnih brojeva daje brojeve u tom intervalu, svaki s jednakom vjerojatnošću. Ujedno, svaki broj neovisan je o svom prethodniku. No, brojevi se mogu generirati i neuniformno, te i dalje biti slučajni.

Međutim, potrebno je naglasiti da se istinski niz slučajnih brojeva može dobiti samo pomoću nekog prirodnog procesa poput radioaktivnog raspada. Računala su po svojoj prirodi deterministička, pa tako nisu u mogućnosti generirati zaista slučajne nizove. U simulacijama se stoga koriste nizovi pseudoslučajnih brojeva koje generiramo pomoću nekog algoritma.

### Računanje integrala metodom Monte Carla

Pomoću nizova slučajnih brojeva možemo izračunati određene integrale. Promotrimo jednodimenzionalni određeni integral

$$F = \int_a^b f(x)dx. \quad (3)$$

Većina klasičnih metoda za proračun prethodnog integrala zasniva se na geometrijskoj interpretaciji integrala kao površine ispod krivulje koja je opisana funkcijom  $f(x)$  od  $x = a$  do  $x = b$ .  $x$ -os se podijeli na  $n$  jednakih intervala širine  $\Delta x$ , gdje je  $\Delta x$  dan s

$$\Delta x = h = \frac{b - a}{n}, \quad (4)$$

a

$$x_n = x_0 + n\Delta x. \quad (5)$$

Pritom je  $x_0 = a$ , a  $x_n = b$ . Najjednostavnija aproksimacija je ona u kojoj je površina ispod krivulje  $f(x)$  dana kao suma površina pravokutnika visine  $f(x_i)$ , gdje je  $x_i$  početak intervala

$$\int_a^b f(x)dx = (b - a) \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i). \quad (6)$$



Međutim češće se koriste i preciznija trapezna i Simpsonova aproksimacija, koja u intervalu integracije konstruira trapez, odnosno parabolu.

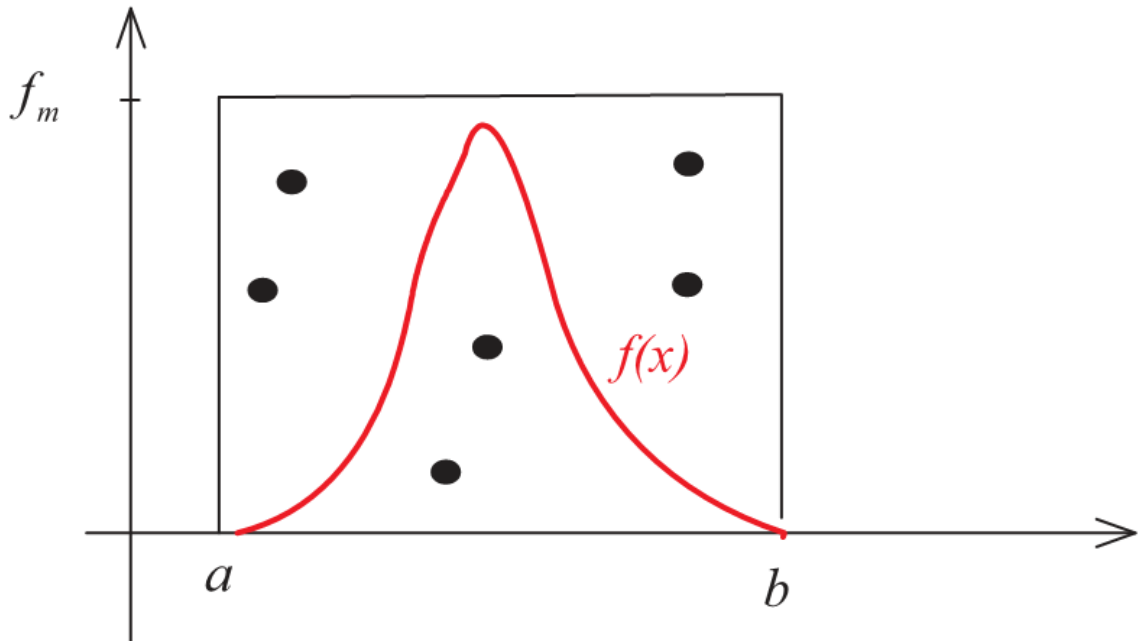
No, možemo promotriti potpuno različitu metodu procjene integrala. Zamislimo da se nalazimo u polju poznate površine  $A$  u kojoj se nalazi jezerce čiju površinu  $A_j$  treba odrediti. Površinu možemo izmjeriti bacanjem kamečića na slučajan način u područje polja, te brojanjem kamenčića koji padnu u jezerce. Ta jednostavna procedura je primjer Monte Carlo metode. Neka je  $N_j$  broj kamenčića koji su pali u jezerce, a  $N_u$  ukupan broj kamenčića. Tada je

$$\frac{N_j}{N_u} = \frac{A_j}{A}, \quad (7)$$

odnosno

$$A_j = \frac{N_j}{N_u} A. \quad (8)$$

Ovu metodu proračuna možemo primjeniti na bilo koji jednodimenzionalni integral. Uzmimo za primjer funkciju na slici 2.4..



Slika 2.4.: Skica za proračun integrala Monte Carlo metodom.

U svakom koraku proračuna biramo pseudoslučajni broj  $r_1$  iz jednolike raspodjele od  $a$  do  $b$  te računamo  $f(r_1)$ . Zatim usporedimo  $f(r_1)/f_m$  s novim pseudoslučajnim brojem  $r_2$  koji je izabran iz jednolike raspodjele od 0 do 1. Ako je  $r_2 < f(r_1)/f_m$  tada se taj korak broji kao prihvaćen. Izraz za proračun integrala je

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{n_{\text{prihvaćenih}}}{n_{\text{pokušaja}}} f_m (b - a). \quad (9)$$

Drugi način računanja integrala korištenjem pseudoslučajnih brojeva zasniva se na teoremu srednje vrijednosti,

$$\int_a^b f(x)dx = (b-a)\langle f \rangle, \quad (10)$$

gdje je  $\langle f \rangle$  prosječna vrijednost funkcije  $f(x)$ , koju ćemo računati Monte Carlo metodom. Neka su  $x_i$  slučajni brojevi izabrani po jednolikoj raspodjeli od  $a$  do  $b$ . Tada je srednja vrijednost funkcije  $f(x)$  dana izrazom

$$\langle f \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i), \quad (11)$$

gdje je  $n$  broj koraka u proračunu, odnosno broj slučajnih brojeva. To znači da je Monte Carlo procjena integrala (10) dana izrazom

$$I_n = (b-a)\langle f \rangle = (b-a) \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i). \quad (12)$$

Primijetimo da je izraz (12) formalno istog oblika kao (6). Razlika je međutim što su u (6)  $x_i$  izabrani tako da je razmak susjednih točaka jednak, dok se u slučaju Monte Carlo proračuna (12)  $x_i$  biraju na slučajan način. Prethodna se relacija može jednostavno poopćiti na više dimenzija.

### Značajni odabir

Mnogo je efikasnije ako se u Monte Carlo integraciji točke češće biraju u području u kojem je iznos integranda  $f(x)$  velik ili se brzo mijenja. Metode takozvanog značajnog odabira (eng. *importance sampling*) zahtijevaju nejednolike funkcije raspodjele.

Može se pokazati da je greška u Monte Carlo procjeni proporcionalna s standardnom devijacijom  $\sigma$  integranda, te obrnuto proporcionalna drugom korijenu iz broja uzoraka. Stoga, postoje dva načina na koje se može greška u Monte Carlo procjeni smanjiti: povećanje broja uzoraka ili smanjivanje varijance. Drugi je način poželjan jer ne zahtjeva značajno povećanje računalnog vremena.

Za značajni odabir u kontekstu numeričke integracije, potrebno je uvesti pozitivnu funkciju  $p(x)$  takvu da je

$$\int_a^b p(x)dx = 1. \quad (13)$$

Integral  $F = \int_a^b f(x)dx$  tada možemo napisati kao

$$F = \int_a^b \left[ \frac{f(x)}{p(x)} \right] p(x)dx. \quad (14)$$

Prethodni integral možemo izraziti preko sume

$$F_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{f(x_i)}{p(x_i)}, \quad (15)$$

gdje uzorke uzimamo prema vjerojatnosti  $p(x)$ . Suma (15) se reducira na izraz (10) u slučaju jednolike raspodjele  $p(x) = 1/(b-a)$ .

Osnovna ideja značajnog odabira je u odabiru oblika od  $p(x)$  koji minimizira varijancu izraza  $f(x)/p(x)$ . Da bismo to postigli treba izabrati oblik od  $p(x)$  koji što je više oponaša  $f(x)$ , osobito tamo gdje je  $f(x)$  velik. Prikladan oblik od  $p(x)$  učinit će integrand  $f(x)/p(x)$  slabo promjenjivom funkcijom i tako smanjiti varijancu. Budući da varijancu općenito ne možemo izračunati analitički,  $\sigma$  određujemo *a posteriori*.

### Metropolis algoritam

Drugi način generiranja proizvoljne nejednolike raspodjele vjerojatnosti uveli su Metropolis, Rosenbluth, Teller [52] 1953. godine. Metropolis algoritam je poseban slučaj postupka značajnog odabira u kojem se neki mogući pokušaji uzorkovanja odbacuju. Metoda je korisna za proračun prosječnih vrijednosti oblika

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(x)p(x)dx}{\int p(x)dx}, \quad (16)$$

gdje je  $p(x)$  proizvoljna funkcija koja ne treba biti normirana. Promotrimo Metropolis algoritam u kontekstu procjene jednodimenzionalnih određenih integrala. Pretpostavimo da želimo koristiti značajni odabir da bismo generirali slučajne varijable prema gustoći vjerojatnosti  $p(x)$ . Metropolis algoritam stvara slučajni hod točaka  $x_i$  čija se asimptotska raspodjela vjerojatnosti približava  $p(x)$  nakon velikog broja koraka. Slučajni hod se definira određivanjem vjerojatnosti prijelaza  $T(x_i \rightarrow x_j)$  od jedne točke  $x_i$  do druge točke  $x_j$  tako da raspodjela točaka  $x_0, x_1, x_2, \dots$  konvergira ka  $p(x)$ . Može se pokazati da je dovoljno (ne i nužno) zadovoljiti uvjete detaljne ravnoteže

$$p(x_i)T(x_i \rightarrow x_j) = p(x_j)T(x_j \rightarrow x_i). \quad (17)$$

Izraz (17) ne određuje  $T(x_i \rightarrow x_j)$  na jednoznačan način. Jednostavan odabir za  $T(x_i \rightarrow x_j)$  koji je u skladu s (17) je

$$T(x_i \rightarrow x_j) = \min \left[ 1, \frac{p(x_j)}{p(x_i)} \right]. \quad (18)$$

Pretpostavimo da je naš šetač na položaju  $x_i$ , a mi želimo generirati  $x_{i+1}$ . Tada prethodan odabir za  $T(x_i \rightarrow x_j)$  možemo implementirati na sljedeći način:

1. Izabere se probni položaj  $x_{proba} = x_i + \delta_i$ , gdje je  $\delta_i$  slučajni broj iz jednolike raspodjele na segmentu  $[-\delta, \delta]$
2. Izračuna se  $w = p(x_{proba})/p(x_i)$

3. Ako je  $w \geq 1$ , promjena se prihvaća, odnosno  $x_{i+1} = x_{proba}$
4. Ako je  $w < 1$  generira se slučajni broj  $r$
5. Ako je  $r \leq w$ , promjena se prihvaća i  $x_{i+1} = x_{proba}$
6. Ako se promjena ne prihvati onda je  $x_{i+1} = x_i$

Najčešće je potrebno mnogo uzoraka slučajnog hoda prije postizanja asimptotske raspodjele vjerojatnosti  $p(x)$ . Postavlja se pitanje kako izabrati maksimalnu veličinu koraka  $\delta$ . Ako je  $\delta$  prevelik, samo će mali broj probnih koraka biti prihvaćen, pa će uzorkovanje od  $p(x)$  biti neefikasno. S druge strane, ako je  $\delta$  premalen, veliki postotak probnih koraka biti će prihvaćen pa će opet uzorkovanje  $p(x)$  biti neefikasno. Grubi kriterij za odabir veličine koraka  $\delta$  je da otprilike jedna trećina do jedna polovica koraka trebaju biti prihvaćeni. Jedno od jednostavnijih rješenja je izabrati u početku neku vrijednost za veličinu koraka, a zatim računati prihvaćenost tijekom simulacije. Provjeravamo prihvaćenost nakon nekoliko koraka. Ako je veća od 50% povećavamo maksimalnu duljinu koraka za npr. 5%. A ako je manja od 50%, onda smanjimo maksimalnu duljinu koraka za npr. 5%. Također je dobro izabrati i  $x_0$  tako da raspodjela  $x_i$  dostigne asimptotsku raspodjelu čim je prije moguće. Očiti je izbor početni slučajni hod na vrijednost od  $x$  za koju je  $p(x)$  značajna.

### 2.3. Varijacijski Monte Carlo

Razmotrimo homogeni sustav identičnih čestica koje međudjeluju s uparenim isključivo radijalnim međučestičnim potencijalom  $V(r_{ij})$ . Hamiltonijan je onda:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i<j} V(r_{ij}) \quad (19)$$

i dobar odabir za varijacijsku valnu funkciju je Jastrow-Feenberg ansatz

$$\Psi = F\Phi. \quad (20)$$

U ovom modelu, korelacijski faktor  $F$  inkorporira dinamičke korelacije pogonjene međuatomske potencijalom

$$F = \prod_{i<j} f_2(r_{ij}) \prod_{i<j<k} f_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) \dots \quad (21)$$

Funkcije  $f_2$ ,  $f_3$  su dvočestični i tročestični korelacijski faktori koji zadovoljavaju općenita svojstva da postaju nula kada se dvije čestice preklapaju i približavaju se nuli kada se jedna čestica odmakne daleko od ostatka. Valna funkcija  $\Phi$  oblikuje osnovno stanje sustava u neinteragirajućem slučaju, jedan je za bozone, a Slater determinanta za fermione. Varijacijski princip iskazuje da je za bilo koju valnu funkciju  $\Psi$  očekivana vrijednost od  $H$  gornja granica osnovnog stanja energije  $E_0$ ,

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0. \quad (22)$$

Izračun energije za danu probnu valnu funkciju nije jednostavan zadatak jer se treba izračunati višedimenzionalni integral

$$E = \frac{\int d^3r_1 \dots d^3r_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) H \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\int d^3r_1 \dots d^3r_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2}. \quad (23)$$

U ovom je koraku teorijskog problema Monte Carlo metoda vrlo korisna. Kao što je poznato, višedimenzionalna integracija je relativno lagana za standarde MC i ne povećava se značajno u algoritamskoj kompleksnosti kada raste dimenzionalnost. Varijacijskim Monte Carlom je moguće izračunati energiju na egzaktan način, do na statistički šum koji se može dobro odrediti.

Možemo definirati funkciju gustoće vjerojatnosti više varijabli (pdf)

$$f(\mathbf{R}) = \frac{|\Psi(\mathbf{R})|^2}{\int d\mathbf{R} |\Psi(\mathbf{R})|^2} \quad (24)$$

koja je uvijek pozitivna i normalizirana, a lokalna energija  $E_L(\mathbf{R})$  je

$$E_L(\mathbf{R}) = \frac{1}{\Psi(\mathbf{R})} H \Psi(\mathbf{R}), \quad (25)$$

pa očekivana vrijednost Hamiltonijana  $H$  postaje

$$\langle H \rangle_\Psi = \int d\mathbf{R} E_L(\mathbf{R}) f(\mathbf{R}). \quad (26)$$

Energija se dobiva kao srednja vrijednost od  $E_L(\mathbf{R})$ , pri čemu se višedimenzionalne točke (šetači)  $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  generiraju sukladno pdf-u  $f(\mathbf{R})$ :

$$\langle H \rangle_\Psi = \frac{1}{n_s} \sum_{i=1}^{n_s} E_L(R_i), \quad (27)$$

gdje je  $n_s$  broj uzorkovanih točaka. Varijanca se također može odrediti s

$$\sigma^2 = \frac{1}{n_I - 1} \left[ \frac{1}{n_I} \sum_{i=1}^{n_I} E_L^2(\mathbf{R}_i) - \left( \frac{1}{n_I} \sum_{i=1}^{n_I} E_L(\mathbf{R}_i) \right)^2 \right], \quad (28)$$

gdje je  $n_I$  je broj statistički neovisnih mjerenja. Očito, ključan uvjet uspješnosti jest generiranje brojeva prema  $f(\mathbf{R})$ . Jednostavno (ne i jedinstveno) rješenje ovog inverznog problema je iznio Metropolis et al. u radu 1953 [52].

Promotrimo kontinuirani sustav i  $\mathbf{r}_i^0$  početnih položaja čestica  $i$ . Stohastička matrica  $T(\mathbf{r}_i^0, \mathbf{r}_i^f)$  daje vjerojatnost prijelaza u konačan položaj  $\mathbf{r}_i^f$ , prateći pdf  $f(\mathbf{R})$ . Ako definiramo pomoćnu stohastičku i simetričnu matricu  $S(\mathbf{r}_i^0, \mathbf{r}_i^f)$ , Metropolis rješenje za  $T(\mathbf{r}_i^0, \mathbf{r}_i^f)$  je

$$\begin{aligned}
T(\mathbf{r}_i^0, \mathbf{r}_i^f) &= S(\mathbf{r}_i^0, \mathbf{r}_i^f) && \text{ako } f(\dots, \mathbf{r}_i^f, \dots) \geq f(\dots, \mathbf{r}_i^0, \dots) \\
T(\mathbf{r}_i^0, \mathbf{r}_i^f) &= S(\mathbf{r}_i^0, \mathbf{r}_i^f) \frac{f(\dots, \mathbf{r}_i^f, \dots)}{f(\dots, \mathbf{r}_i^0, \dots)} && \text{inače}
\end{aligned} \tag{29}$$

Jednostavan i često korišten model za  $S(\mathbf{r}_i^0, \mathbf{r}_i^f)$  je pomak odabran iz uniformne distribucije oko početnog položaja  $\mathbf{r}_i^f \in (\mathbf{r}_i^0 - \Delta, \mathbf{r}_i^0 + \Delta)$ . Parametar  $\Delta$  je maksimalan dozvoljen pomak i mora se empirijski prilagoditi u svakoj simulaciji. Dodatni parametar koji pomaže u kontroliranju  $\Delta$  je omjer prihvatanja, definiran kao kvocijent između prihvaćenih i predloženih pomaka. Razuman odabir za  $\Delta$  je onaj koji generira omjer prihvatanja u rasponu od oko 40 – 70%,

Algoritam za Metropolis pomak u kontinuiranom sustavu je sljedeći:

- Početno stanje 0:  $\mathbf{R}_i^0 (i = 1, \dots, N)$
- Predloženi pomak:  $\mathbf{R}_i^f = \mathbf{R}_i^0 + (2 \cdot \text{ran}() - 1) \cdot \Delta$
- Metropolis: ako  $(|\Psi(\mathbf{R}_i^f)|^2 / |\Psi(\mathbf{R}_i^0)|^2) \geq \text{ran}()$  onda  $\mathbf{R}_i^0 = \mathbf{R}_i^f$
- Uzorkovanje svojstava: energija, distribucijska funkcija, itd.
- Sljedeći korak

U algoritmu odlučujemo odnosi li se predloženi pomak na jednu česticu, dio šetača ili na sve šetače. Posljedično, vrijednost  $\Delta$  ovisi o izboru unaprijed zadane vrijednosti omjera prihvatanja.

VMC metoda računa na egzaktan način očekivanu vrijednost Hamiltonijana za danu probnu valnu funkciju  $\Psi$ , do na statistički šum. Jednom kada je analitički model za  $\Psi$  odabran, varijacijska energija je funkcija vrijednosti skupa parametara  $\beta_i$  koji definiraju  $\Psi$ . Optimizacija  $\beta_i$  je stoga ključna za unaprjeđenje kvalitete gornje granice osnovnog energijskog stanja sustava. Potraga za optimalnim skupom  $\beta_i$  općenito nije lagana i kompleksnost se jako povećava s brojem parametara.

Najbolji skup varijacijskih parametara je onaj koji minimizira varijancu. Bitno je primijetiti da u slučaju  $\Phi = \Psi_0$ , gdje je  $\Psi_0$  svojstvena funkcija osnovnog stanja, varijanca energije je strogo nula. Stoga mjera varijance za dani izbor  $\beta_i$  je također direktna mjera kvalitete probne valne funkcije.

## 2.4. Difuzijski Monte Carlo

Difuzijski Monte Carlo ide korak dalje nego varijacijski Monte Carlo. Cilj je direktno riješiti Schrödingerovu jednadžbu N-tijela koristeći sličnost između Schrödingerove jednadžbe napisane u imaginarnom vremenu i obične difuzijske jednadžbe. Početna točka u DMC metodi je stoga Schrödingerova jednadžba napisana u imaginarnom vremenu:

$$-\frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = (H - E)\Psi(\mathbf{R}, t), \quad (30)$$

gdje je  $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$   $3N$ -dimenzionalni vektor (šetač) i  $t$  je imaginarno vrijeme mjereno u jedinicama  $\hbar$ . Kao i obično u kvantnoj mehanici, vremenski ovisna valna funkcija sustava  $\Psi(\mathbf{R}, t)$  može se razviti u red po svojstvenim funkcijama  $\psi_i(\mathbf{R})$  Hamiltonijana, jer tvore potpun skup,

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = \sum_n c_n \exp[-(E_i - E)t] \psi_i(\mathbf{R}), \quad (31)$$

gdje je  $E_i$  svojstvena vrijednost za  $\psi_i(\mathbf{R})$ . Asimptotsko rješenje jednadžbe (30) za svaku vrijednost  $E$  blizu energije osnovnog stanja i za dugo vrijeme ( $t \rightarrow \infty$ ) daje  $\psi_0(\mathbf{R})$ , ako postoji nenula preklapanje između  $\Psi(\mathbf{R}, t = 0)$  i osnovnog stanja valne funkcije  $\psi_0(\mathbf{R})$ .

Direktna Monte Carlo implementacija jednadžbe (30) nije efikasna, posebno kada međuatomski potencijal sadrži jaki odbojni dio na malim udaljenostima.

U stvari ovo je najčešći slučaj u fizici kondenzirane materije. Temeljan doprinos, u nastojanju unaprijeđenje metode, je iznio Kalos uvodeći značajni odabira u rješenje difuzijske jednadžbe. U stvari tehnika značajnog odabira je općenit pojam u Monte Carlu i jedna od najboljih metoda za smanjivanje varijanci bilo koje MC simulacije. Metoda značajnog odabira, primjenjena na jednadžbu (30) sastoji se od raspisivanja Schrödingerove jednadžbe u obliku funkcije

$$f(\mathbf{R}, t) \equiv \psi(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R}, t), \quad (32)$$

gdje je  $\psi(\mathbf{R})$  vremenski neovisna probna valna funkcija koja približno opisuje osnovno stanje sustava na varijacijskom nivou. Promotrimo Hamiltonijan oblika:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V(\mathbf{R}). \quad (33)$$

Jednadžba (30) postaje

$$-\frac{\partial f(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = -D \nabla_{\mathbf{R}}^2 f(\mathbf{R}, t) + D \nabla_{\mathbf{R}}(\mathbf{F}(\mathbf{R})f(\mathbf{R}, t) + (E_L(\mathbf{R}) - E)f(\mathbf{R}, t), \quad (34)$$

gdje je  $D = \hbar^2/(2m)$ ,  $E_L(\mathbf{R}) = \psi(\mathbf{R})^{-1} H \psi(\mathbf{R})$  je lokalna energija, a

$$\mathbf{F}(\mathbf{R}) = 2\psi(\mathbf{R})^{-1} \nabla_{\mathbf{R}} \psi(\mathbf{R}) \quad (35)$$

zove se driftna ili kvantna sila.  $\mathbf{F}(\mathbf{R})$  djeluje kao vanjska sila koja difuzijski proces, definiran prvim članom s desne strane jednakosti jednadžbe (34), usmjerava u prostor gdje je  $\psi(\mathbf{R})$  velik.

Desna strana jednadžbe (34) može se zapisati kao djelovanje tri operatora  $A_i$  na valnu funkciju  $f(\mathbf{R}, t)$

$$-\frac{\partial f(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = (A_1 + A_2 + A_3)f(\mathbf{R}, t) \equiv Af(\mathbf{R}, t). \quad (36)$$

Tri člana  $A_i$  mogu se protumačiti slično kao klasična diferencijalna jednačba [66]. Prvi član,  $A_1$  odgovara slobodnoj difuziji s difuzijskim koeficijentom  $D$ ;  $A_2$  djeluje kao pogonska sila zbog vanjskog potencijala, i konačno  $A_3$  opisuje stvaranje i poništavanje šetača. Za primjenu Monte Carlo metoda najprikladnije je Schrödingerovu jednačbu zapisati u integralnom obliku uvodeći Greenovu funkciju  $G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, t)$ , što daje vjerojatnost prijelaza s početnog stanja  $\mathbf{R}$  na konačno  $\mathbf{R}'$  tijekom vremena  $t$ ,

$$f(\mathbf{R}', t + \Delta t) = \int G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \Delta t) f(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R}. \quad (37)$$

Eksplcitnije, Greenova je funkcija dana u terminima operatora  $A$

$$G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \Delta t) = \langle \mathbf{R}' | \exp(-A\Delta t) | \mathbf{R} \rangle. \quad (38)$$

DMC algoritam oslanja se na razumne aproksimacije  $G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \Delta t)$  za male vrijednosti vremenskog koraka  $\Delta t$ . Razmatrajući takvu aproksimaciju kratkog vremena, jednačba (38) se opetovano ponavlja do dostizanja asimptotskog režima  $f(\mathbf{R}, t \rightarrow \infty)$ , granice u kojoj efektivno uzorkujemo osnovno stanje.

U prvoj primjeni DMC metode korištena je najjednostavnija verzija aproksimacije kratkog vremena

$$\exp(-A\Delta t) = \exp(-A_3\Delta t) \exp(-A_2\Delta t) \exp(-A_1\Delta t) + \mathcal{O}((\Delta t)^2). \quad (39)$$

Ovaj razvoj generira linearnu ovisnost vremenskog koraka o energiji. Znatno bolje ponašanje se dobiva razvojem eksponenta operatora  $A$  na veće redove veličine po  $\Delta t$ . Dobar kompromis između algoritamske kompleksnosti i efikasnosti dobiva se koristeći razvoj drugog reda (kvadratni DMC). U ovom slučaju, Greenova funkcija  $G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \Delta t)$  se aproksimira kao:

$$\begin{aligned} \exp(-A\Delta t) = & \exp\left(-A_3\frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(-A_2\frac{\Delta t}{2}\right) \exp(-A_1\Delta t) \\ & \times \exp\left(-A_2\frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(-A_3\frac{\Delta t}{2}\right) + \mathcal{O}((\Delta t)^3). \end{aligned} \quad (40)$$

Ova raščlamba nije jedinstvena. Uvodeći gornju raščlambu (40) u jednačbu (37) Schrödingerova jednačba, napisana u integralnom obliku, postaje:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{R}', t + \Delta t) = & \int \left[ G_3(\mathbf{R}', \mathbf{R}_1, \frac{\Delta t}{2}) G_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \frac{\Delta t}{2}) G_1(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \Delta t) \right. \\ & \left. \times G_2(\mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4, \frac{\Delta t}{2}) G_3(\mathbf{R}_4, \mathbf{R}, \frac{\Delta t}{2}) \right] f(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_4 d\mathbf{R}. \end{aligned} \quad (41)$$



U jednadžbi (41) cijela Greenova funkcija  $G$  razdvaja se na umnožak pojedinačnih Greenovih funkcija  $G_i$ , svaka povezana s pojedinačnim operatorom  $A_i$ .  $G_1$  je Greenova funkcija koja odgovara članu slobodne difuzije ( $A_1$ ) i stoga je dobro poznato rješenje za neinteragirajući sustav,

$$G_1(\mathbf{R}', \mathbf{R}, t) = (4\pi Dt)^{-\frac{3N}{2}} \exp\left[-\frac{(\mathbf{R}' - \mathbf{R})^2}{4Dt}\right]. \quad (42)$$

U MC simulaciji, evolucija dana s  $G_1$  odgovara izotropnom pomaku odabranom po Gaussovoj razdiobi čije je standardna devijacija  $\sqrt{Dt}$ . Greenova funkcija  $G_2$  opisuje kretanje zbog driftne sile koja se pojavljuje u  $A_2$ , a forma je dana s:

$$G_2(\mathbf{R}', \mathbf{R}, t) = \delta(\mathbf{R}' - \mathbf{R}(t)), \quad \text{gdje } \begin{cases} \mathbf{R}(0) = \mathbf{R} \\ \frac{d\mathbf{R}(t)}{dt} = D\mathbf{F}(\mathbf{R}(t)) \end{cases} \quad (43)$$

Pod utjecajem  $G_2$ , šetači evoluiraju na deterministički način u skladu s driftnom silom  $\mathbf{F}(\mathbf{R}(t))$ . Da bi očuvali preciznost drugog reda vremenskog koraka, diferencijalna jednadžba (43) rješava se metodom integracije drugog reda.

Konačno, treća pojedinačna Greenova funkcija  $G_3$  ima eksponencijalni oblik, s argumentom koji ovisi o razlici lokalne energije danog šetača i vrijednosti  $E$

$$G_3(\mathbf{R}', \mathbf{R}, t) = \exp[-(E_L(\mathbf{R}) - E)t] \delta(\mathbf{R}' - \mathbf{R}). \quad (44)$$

Ovaj treći član, koji se naziva faktor grananja, dodjeljuje težinu svakom šetaču sukladno pripadnoj lokalnoj energiji. U ovisnosti o vrijednosti ove težine šetač se replicira ili eliminira u populacijskoj listi. Mehanizam grananja je ključan sastojak u DMC-u. Ako tu težinu postavimo na vrijednost 1, onda je asimptotsko rješenje  $|\psi|^2$ , odnosno dobivamo VMC procjenu. Stohastička karakterizacija valne funkcije  $f(\mathbf{R}, t)$  ostvaruje se njenom reprezentacijom sa skupom od  $n_w$  šetača  $\mathbf{R}_i$ . Ovaj skup šetača evoluira u imaginarnom vremenu prema trima mehanizmima  $G_i$  danim poviše; nakon dovoljno dugo vremena šetači slijede pdf  $\psi\Psi$  iz kojeg se svojstva osnovnog stanja mogu uzorkovati. Algoritam drugog reda, koji slijedi raščlambu (37), simbolički je pokazan u sljedećem pregledu koji odgovara evoluciji danog šetača tijekom vremenskog koraka  $\Delta t$ .

- Izabiranje šetača  $\mathbf{R}$  s liste: njegov indeks (ipop), njegovu lokalnu energiju ( $E_L^0$ )
- Gaussov pomak:  $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R} + \boldsymbol{\chi}$ ;  $\boldsymbol{\chi}$  je nasumično odabran iz  $3N$  gaussove distribucije  $\exp(-\chi^2/(4D\Delta t))$
- Izračun driftne sile  $\mathbf{F}_1(\mathbf{R}_1)$
- Pomoćni driftni pomak:  $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_1 + 0.5 * D * \Delta t * \mathbf{F}_1$
- Izračun driftne sile  $\mathbf{F}_2(\mathbf{R}_2)$
- Driftni pomak prema sredini:  $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_1 + 0.25 * D * \Delta t * (\mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2)$

- Računanje lokalne energije  $E_L$ , driftne sile  $\mathbf{F}(\mathbf{R}_2)$ , i ostalih svojstava
- Konačni driftni pomak:  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 + D * \Delta t * \mathbf{F}$
- Težinsko grananje:  $w = \exp(-\Delta t * (0.5 * (E_L + E_L^0) - E))$
- Nasumično repliciranje svakog šetača  $n_r$  puta, gdje je  $n_r = \text{int}(w + \text{ran}())$
- Sljedeći šetač na početnoj listi:  $\text{ipop} = \text{ipop} + 1$

U prethodnom algoritmu, replikacija ili eliminacija šetača se događa tijekom svakog koraka simulacije. Alternativa, koja daje malo nižu fluktuaciju po  $n_w$ , sastoji se od prenošenja multiplikativne težine  $w$  povezane sa svakim šetačem. U drugoj metodi, replikacija ili uništenje se proizvodi s vremena na vrijeme kada su težine dovoljno velike, odnosno male. Kada se dosegne asimptotska granica ( $t \rightarrow \infty$ ), uzorkovanje operatora  $A$  odvija se u skladu s mješanom distribucijom  $\psi\Psi$ , gdje je  $\Psi$  valna funkcija osnovnog stanja. Tako prirodni izlaz u DMC-u odgovara takozvanim miješanim estimatorima. Miješani estimator operatora  $A(\mathbf{R})$  općenito ovisi o probnoj valnoj funkciji  $\psi$  koja se koristi pri značajnom odabiru. Samo kad je  $A(\mathbf{R})$  Hamiltonijan sustava, ili komutira s njime, miješani estimatori su egzaktni. Pristranost miješanog estimatora čest se je otklanjala korištenjem jednostavne metode, ekstrapoliranog estimatora.

$$\langle A(\mathbf{R}) \rangle_e = 2 \langle A(\mathbf{R}) \rangle_m - \langle A(\mathbf{R}) \rangle_v \quad (45)$$

koristeći dobiveni miješani estimator  $\langle A(\mathbf{R}) \rangle_m$  i varijacijski estimator

$$\langle A(\mathbf{R}) \rangle_v = \frac{\langle \psi(\mathbf{R}) | A(\mathbf{R}) | \psi(\mathbf{R}) \rangle}{\langle \psi(\mathbf{R}) | \psi(\mathbf{R}) \rangle}. \quad (46)$$

Očekivana vrijednost dobivena ekstrapolacijom u (45) nije sasvim nezavisna od probne valne funkcije  $\psi$  koja se koristi za značajni odabir. Usprkos dobroj valnoj funkciji, ekstrapolirani estimator je pristran i stoga uvodi sistematsku grešku koju je teško unaprijed procijeniti. Da bi nadvladali to važno ograničenje, možemo ići korak dalje i izračunati egzaktne (eng. *pure*) očekivane vrijednosti,

$$\langle A(\mathbf{R}) \rangle_p = \frac{\langle \Psi(\mathbf{R}) | A(\mathbf{R}) | \Psi(\mathbf{R}) \rangle}{\langle \Psi(\mathbf{R}) | \Psi(\mathbf{R}) \rangle} \quad (47)$$

Imajući na umu da šetači evoluiraju u skladu s miješanim distribucijama  $\psi\Psi$ , čisti estimator se može prikladno zapisati kao

$$\langle A(\mathbf{R}) \rangle_p = \langle \Psi(\mathbf{R}) | A(\mathbf{R}) \frac{\Psi(\mathbf{R})}{\psi(\mathbf{R})} | \psi(\mathbf{R}) \rangle / \langle \Psi(\mathbf{R}) | \frac{\Psi(\mathbf{R})}{\psi(\mathbf{R})} | \psi(\mathbf{R}) \rangle, \quad (48)$$

Prije nekog vremena Liu et al. [67] dokazali su da se  $\Psi(\mathbf{R})/\psi(\mathbf{R})$  može dobiti iz asimptotskih potomaka  $\mathbf{R}$  šetača. Ako pridijelimo svakom šetaču  $\mathbf{R}_i$  težinu  $W(\mathbf{R}_i)$  proporcionalnu broju budućih potomaka

$$W(\mathbf{R}) = n(\mathbf{R}, t \rightarrow \infty) \quad (49)$$

jednadžba (48) postaje

$$\langle A(\mathbf{R}) \rangle_p = \frac{\sum_i A(\mathbf{R}_i)W(\mathbf{R}_i)}{\sum_i W(\mathbf{R}_i)}, \quad (50)$$

gdje je suma  $\sum_i$  po svim šetačima i svim vremenima u asimptotskom režimu. Poteškoća ove metode, znane kao hod unaprijed (eng. forward walking), leži u procjeni težine  $W(\mathbf{R})$  (49). Težina šetača, koji postoji u vremenu  $t$ , nije poznata sve do budućeg vremena  $t' \geq t + T$ , gdje je  $T$  interval dovoljno dug da se jednadžba (49) može zamjeniti s  $W(\mathbf{R}(t)) = n(\mathbf{R}(t'))$ .

Evaluacija izraza (50) je tradicionalno zahtijevala implementaciju algoritma označavanja (eng. *tagging*). Svrha je ovog algoritma da u bilo kojem trenutku tijekom simulacije znamo, koji je šetač bilo koje prethodne konfiguracije proizveo šetača. Na ovaj način može se odrediti broj potomaka od prijašnjeg  $\mathbf{R}_i$ , i skupiti doprinose za (50).

Možemo raditi alternativnu metodu [68] koju je mnogo lakše implementirati u DMC programu. U ovom drugom algoritmu, radimo samo sa sadašnjim vrijednostima od  $A(\mathbf{R}_i)$  na takav način da težina proporcionalna budućim potomcima bude automatski uključena.

Pregled algoritma je sljedeći. Skup šetača za dano vrijeme  $\{\mathbf{R}_i\}$  i vrijednosti koje operator  $A$  poprima za njih  $\{A_i\}$ , evoluiraju nakon vremenskog koraka u

$$\{\mathbf{R}_i\} \rightarrow \{\mathbf{R}'_i\}, \quad (51)$$

$$\{A_i\} \rightarrow \{A'_i\}. \quad (52)$$

U istom vremenskom intervalu, broj šetača  $N$  mijenja se u  $N'$ . Da bi uzorkovali čiste estimatore od  $A$ , uvodimo pomoćnu varijablu  $\{P_i\}$ , povezanu sa svakim šetačem, s evolucijskim zakonom danim s

$$\{P_i\} \rightarrow \{P'_i\} = \{A'_i\} + \{P_i^t\}, \quad (53)$$

gdje je  $\{P_i^t\}$  stari skup  $\{P_i\}$  transportiran u novi, u smislu da se svaki element  $P_i$  replicira onoliko puta koliko i odgovarajući  $\mathbf{R}_i$  šetači.  $\{P_i\}$  se postavi na 0 pri početku simulacije. S ovim postupkom, i nakon  $M$  dodatnih koraka (53) dobivamo skup od  $N_f$  vrijednosti  $\{P_i\}$ . Čisti estimator od  $A$  je dan s

$$\langle A(\mathbf{R}) \rangle_p = \sum_{i=1}^{N_f} \{P_i\} / (M \times N_f). \quad (54)$$

Doprinosi od  $\{P_i\}$ , koji ulaze u jednadžbu (54), mogu se odrediti prateći evoluciju reda. Vrijednosti  $A(\mathbf{R}_i)$ , koje postoje u danom vremenu  $t$ , nose težinu jedan (iako zajedno doprinose s drugim vrijednostima u skladu s prethodnim vremenima koji već imaju težinski faktor). Onda, ako koji od potomaka od  $\mathbf{R}(t)$  nestaje ili se replicira, prethodni doprinosi čine isto. Kao rezultat toga,  $A(\mathbf{R}(t))$  se pojavljuje u toliko

redaka od  $\{P\}$  koliko potomaka od  $\mathbf{R}(t)$  postoji, i stoga su doprinosi jednadžbi (54) proporcionalni težini  $W(\mathbf{R}(t))$  (49).

Radi osiguranja asimptotskog uvjeta (49), nastavljamo red za unaprijed definirano vrijeme, ali se sada samo preraspoređuje težina prema

$$\{P_i\} \rightarrow \{P'_i\} = \{P_i^t\}. \quad (55)$$

Kako je izračun obično podijeljen u blokove, možemo skupljati podatke tijekom bloka i dopustiti daljnju preraspodjelu težina u sljedećem. U ovom drugom bloku, nove informacije se mogu nakupiti za preraspodjelu težina u sljedećem bloku. Stoga, poslije prvog inicijalizacijskog bloka, svaki novi blok daje broj za čistu očekivanu vrijednost od  $A$ .

DMC se oslanja na činjenicu da jedini doprinos koji preživi, kada imaginarno vrijeme ide prema beskonačnosti, je osnovno stanje. Ovo je točno ako postoji nenula preklapanje između probne valne funkcije korištene za značajni odabir  $\psi(\mathbf{R})$  i valne funkcije osnovnog stanja  $\Psi(\mathbf{R})$ . Ako je, naprotiv, preklapanje između te dvije valne funkcije nula, odnosno ako su ortogonalne, valna funkcija  $\Psi(\mathbf{R}, t)$  konvergirati će prema sljedećem najnižem pobuđenom stanju  $\Psi_e(\mathbf{R})$ . Koristeći čiste estimatore, možemo procijeniti razdiobe čestica  $\rho(r_i)$  prema udaljenostima  $r_i$  od centra mase, te razdiobe  $P(r_{ij})$  međučestičnih udaljenosti  $r_{ij}$ .

## 2.5. Procjena halo stanja

Veličinu dimera obično određujemo kao  $\langle r^2 \rangle$ , srednji kvadrat udaljenosti čestica, aproksimiranih točkastim masama  $m_1$  i  $m_2$ , odnosno korijen tog kvadrata. Širine dimera, radi usporedbe u različitim područjima fizike, obično ih zapisujemo u bezdimenzionalnom obliku

$$y_r \equiv \frac{\langle r^2 \rangle}{R^2}, \quad (56)$$

odnosno mjereći udaljenost karakterističnim duljinama  $R$ . Također nas zanima energija, jer želimo znati univerzalni odnos energije i širine. Zato apsolutnu vrijednost energije osnovnog stanja

$$B = |E| \rightarrow \frac{\mu B R^2}{\hbar} \equiv x_E \quad (57)$$

prevodimo u bezdimenzionalni oblik  $x_E$  koristeći  $R$ , reduciranu Planckovu konstantu  $\hbar$  i reduciranu masu dimera  $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$ , odnosno uspoređujući je s kinetičkom energijom čestice mase  $\mu$  u položaju  $R$  kojeg definira potencijal interakcije  $V(r)$ . Kvantno halo stanje možemo definirati kao dvočestični sustav čija je vjerojatnost nalaženja u klasičnom zabranjenom području veća od približno 50% što opisujemo uvjetom

$$y_r \gtrsim 2. \quad (58)$$

Kako bismo skalirali spomenute veličine, potrebno je poznavati karakterističnu duljinu  $R$ . Pokazano je [31] da je za  $R$  optimalno uzeti širinu  $R_0$  kvadratne potencijalne jame (ReVe) koja je ekvivalentna realističnom modelu  $V(r)$  u smislu da ima istu duljinu raspršenja  $s$ -vala  $a_s$  i efektivni doseg  $r_e$  kao  $V(r)$ ,

$$R = R_0(\text{ReVe}) \equiv R_e \quad (59)$$

Izračunati podaci za ReVe modele za neke helijeve dimere i trimere dani su u referencama [69] [31].

Definiciju (59) možemo proširiti na trimere [6]. U ovom je modelu širina sustava mjerena korijenom srednjeg kvadrata hiperradijusa  $\sqrt{\langle \rho^2 \rangle}$  za  $\rho$  definiran s

$$m\rho^2 = \frac{1}{M} \sum_{i < k} m_i m_k (\vec{r}_i - \vec{r}_k)^2, \quad (60)$$

gdje je  $m$  proizvoljna jedinica mase,  $m_i$  masa čestice  $i$ , a  $M$  ukupna masa sustava. Parametar skaliranja  $\rho_0$  definiran je [6] poopćavanjem hiperradijusa (60)

$$m\rho_0^2 = \frac{1}{M} \sum_{i < k} m_i m_k R_{ik}^2 \quad (61)$$

gdje je  $R_{ik}$  karakteristična duljina dimera  $i - k$  koju prema (59) definiramo kao širinu potencijala ReVe za odgovarajući dimer, a dani su tablicama [69]. Definicija (61) je omogućila usporedbu s halo dimerima, te analogan način definiranja kvantnog halo stanja

$$Y_\rho \equiv \frac{\langle \rho^2 \rangle}{\rho_0^2} \gtrsim 2. \quad (62)$$

Analogno (57), ali slično definiciji skalirane širine  $Y_E$ , definiramo skaliranu energiju

$$X_E \equiv \frac{mB\rho_0^2}{\hbar^2} \quad (63)$$

za trimer čija je apsolutna vrijednost osnovnog stanja  $B = |E|$ . Veličine  $\langle r_{ij}^2 \rangle$  potrebne za skaliranje širine (60) određuju se korištenjem čistih DMC estimatora.

### 3. Rezultati

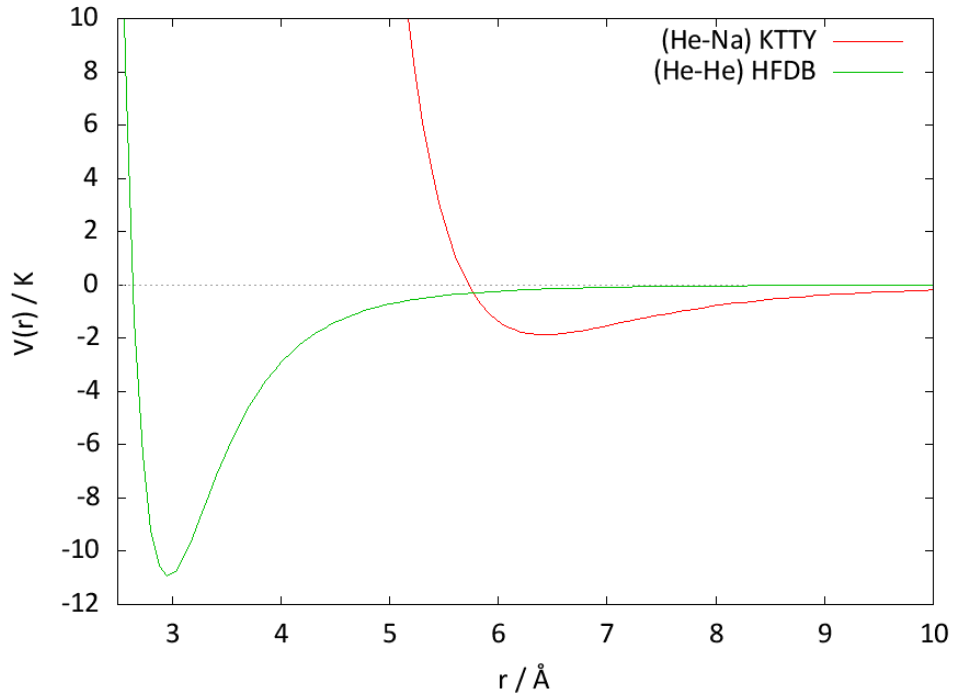
#### 3.1. Varijacijski Monte Carlo

Korištene su probne valne funkcije:

$$\begin{aligned} f_2(r_{12}) &= \frac{e^{-(\frac{a_1}{r_{12}})^{g_1} - s_1 \cdot r_{12}}}{r_{12}} \\ f_2(r_{13}) &= \frac{e^{-(\frac{a_2}{r_{13}})^{g_2} - s_2 \cdot r_{13}}}{r_{13}} \\ f_2(r_{23}) &= \frac{e^{-(\frac{a_3}{r_{23}})^{g_3} - s_3 \cdot r_{23}}}{r_{23}}, \end{aligned} \tag{64}$$

gdje su  $a_1, g_1, s_1, a_2, g_2, s_2, a_3, g_3, s_3$  varijacijski parametri.

Za He-He interakciju korišten je HFDB potencijal [70], a KTTY potencijal [27] za He-Na interakciju. Detalji potencijala su dani u dodatku, a graf je dan na slici 3.5.



Slika 3.5.: Usporedba potencijala HFDB (He-He) i KTTY (He-Na).

Raspon varijacijskih parametara, te VMC-optimalni parametri dani su u tablici 3.3. za klaster  $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  i u tablici 3.4. za klaster  $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ .

${}^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$		
Parametar	Raspon	Minimum $E_0$ za
$a_1/\text{\AA}$	2.75, 3	2.85
$g_1$	3.2, 4.4	3.8
$s_1/\text{\AA}^{-1}$	0.00005, 0.00009	0.00005
$a_2, a_3/\text{\AA}$	5.7, 6.5	6.1
$g_2, g_3$	4.4, 5.2	4.4
$s_2, s_3/\text{\AA}^{-1}$	0.024, 0.036	0.032

Tablica 3.3.: Korišten raspon parametara i vrijednost parametara koji minimiziraju energiju za  ${}^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ .

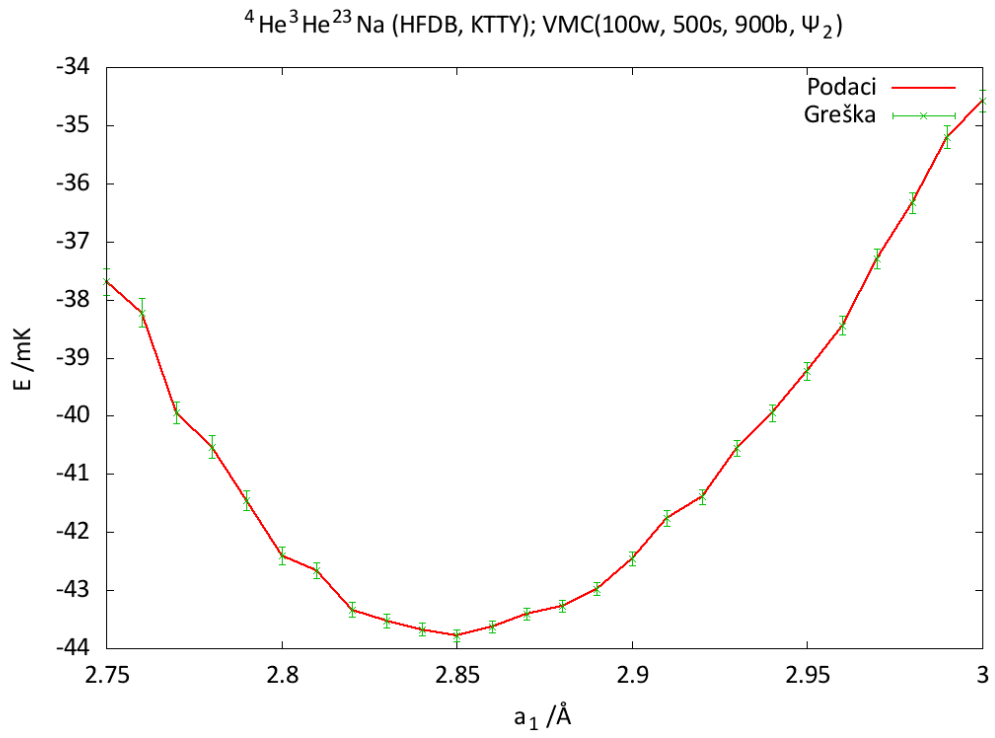
Dobivena je energija  $E_{min} = -43.78(10)$  mK za klaster  ${}^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ .

${}^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$		
Parametar	Raspon	Minimum $E_0$ za
$a_1/\text{\AA}$	2.6, 2.85	2.75
$g_1$	3.8, 5	4.4
$s_1/\text{\AA}^{-1}$	0.0003, 0.0011	0.0011
$a_2, a_3/\text{\AA}$	5.6, 6.3	6.1
$g_2, g_3$	4.5, 5.3	4.6
$s_2, s_3/\text{\AA}^{-1}$	0.048, 0.064	0.064

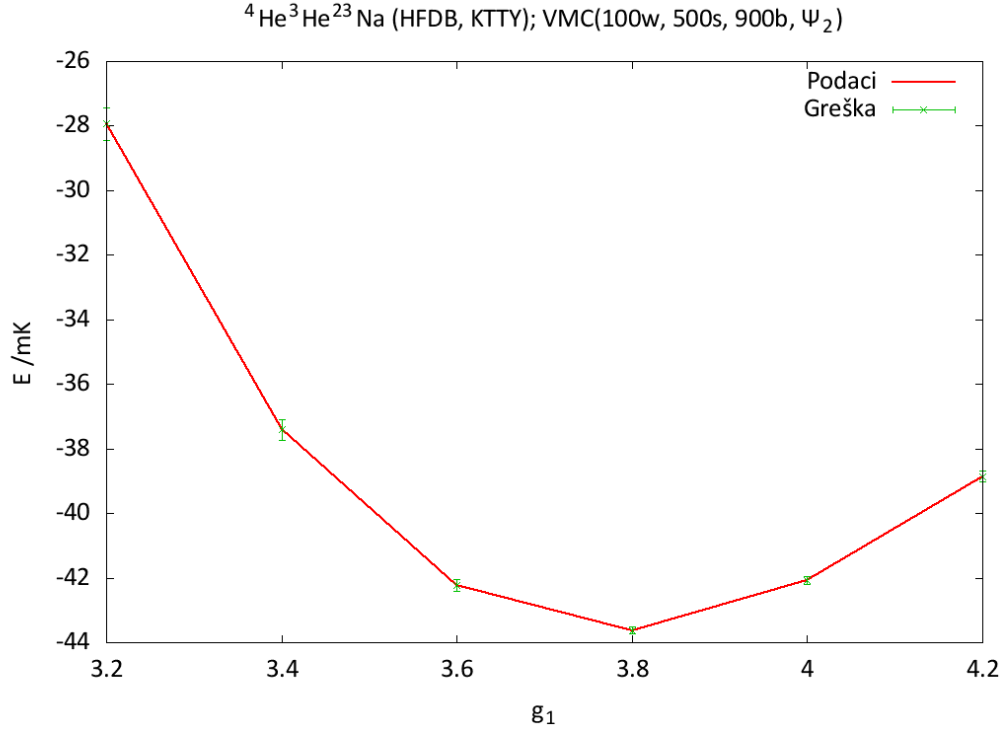
Tablica 3.4.: Korišten raspon parametara i vrijednost parametara koji minimiziraju energiju za  ${}^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ .

Za klaster  ${}^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$  dobivena je energija  $E_{min} = -144.59(10)$  mK.

Na sljedećim grafovima koriste se iduće oznake: “w” za broj šetača, “s” za broj koraka po blokovima i “b” za broj blokova u simulaciji. “ $\Psi_2$ ” označava korištenje (64) kao probne valne funkcije, dok “ $\Delta\tau$ ” označava korišteni vremenski korak.

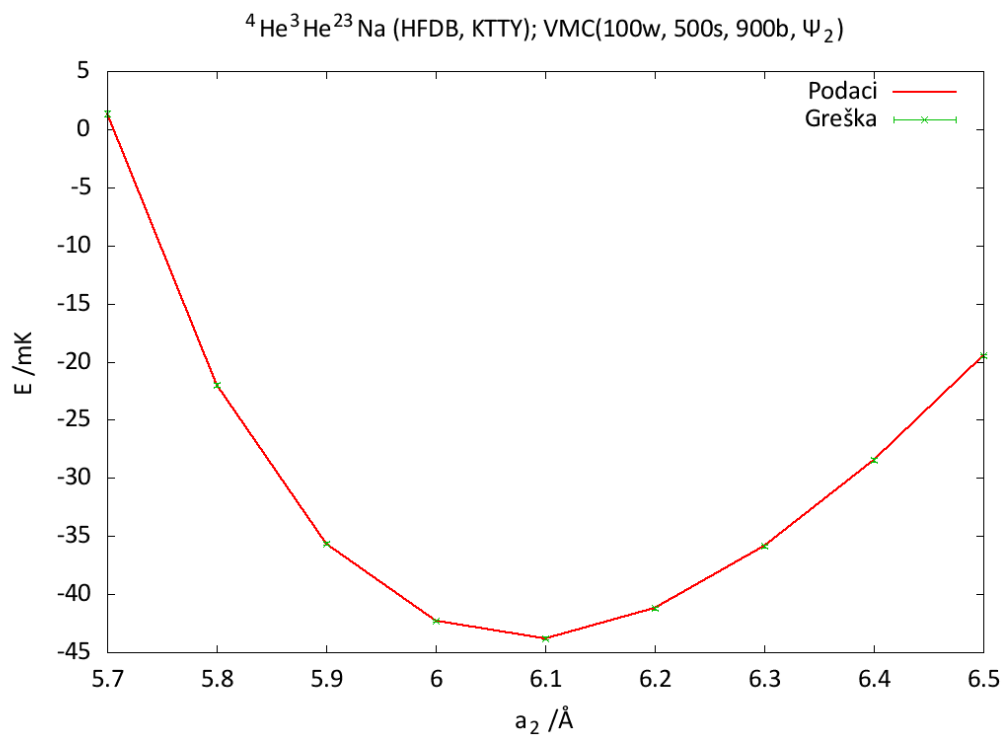


Slika 3.6.: Ovisnost energije  ${}^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  o parametru  $a_1$ .

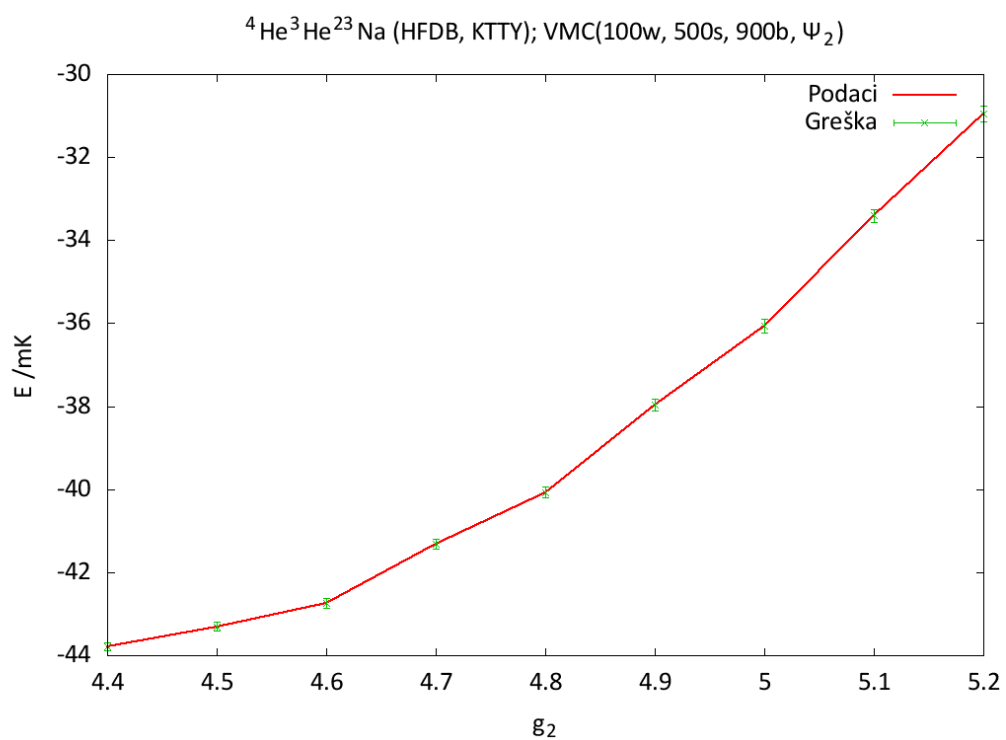


Slika 3.7.: Ovisnost energije  ${}^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  o parametru  $g_1$ .

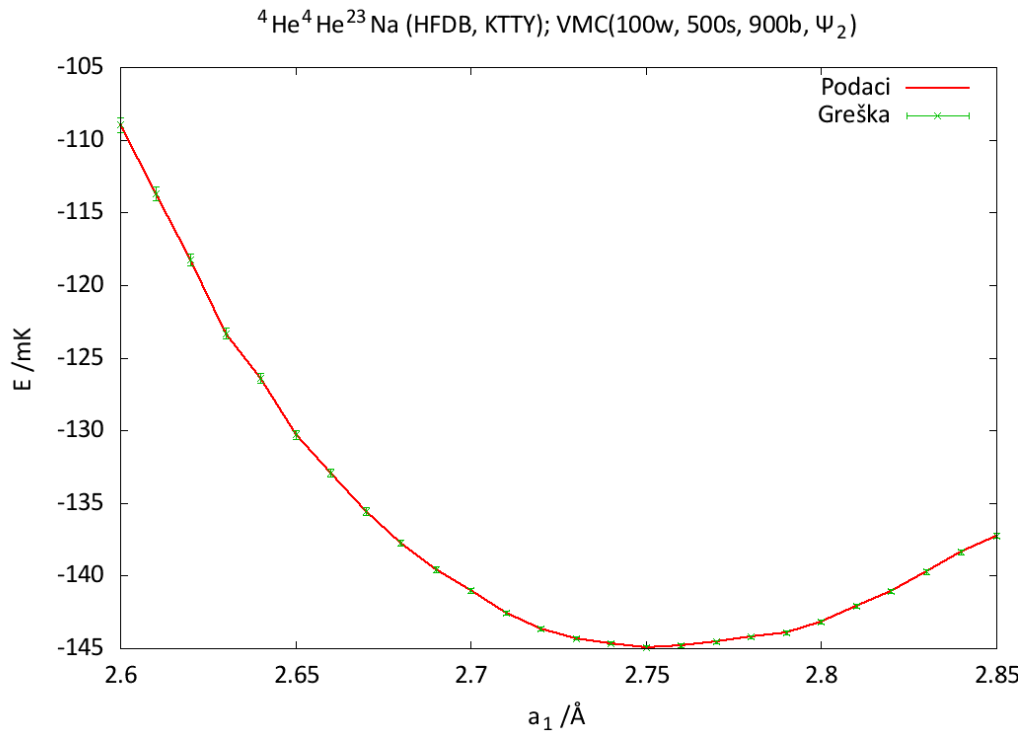




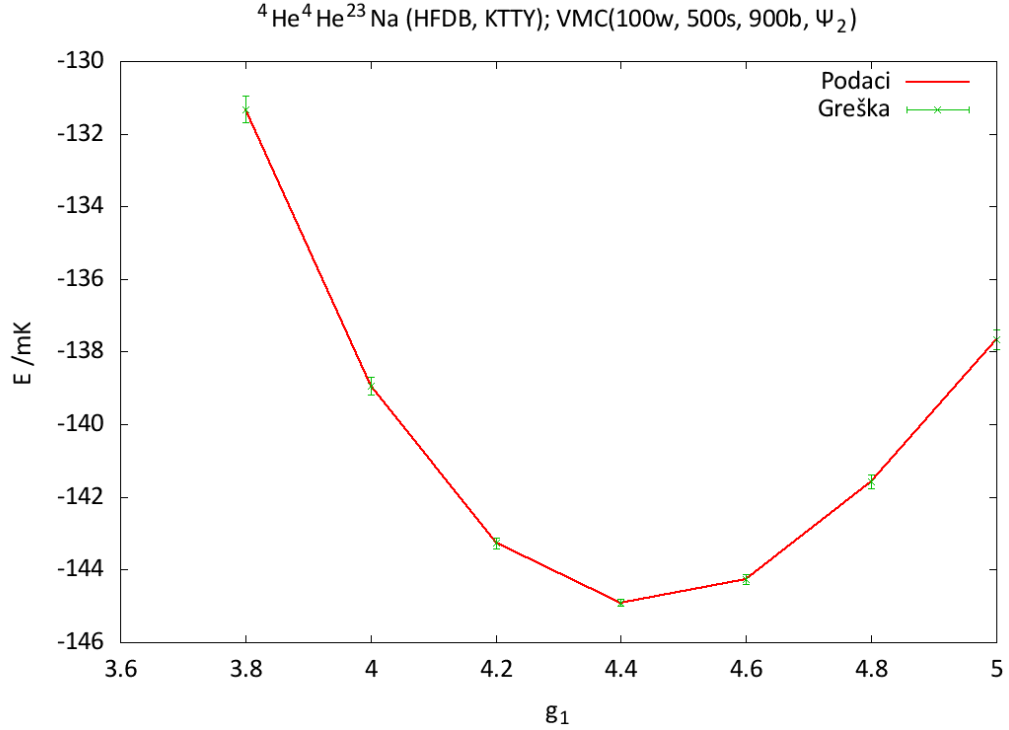
Slika 3.8.: Ovisnost energije  ${}^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  o parametru  $a_2$ .



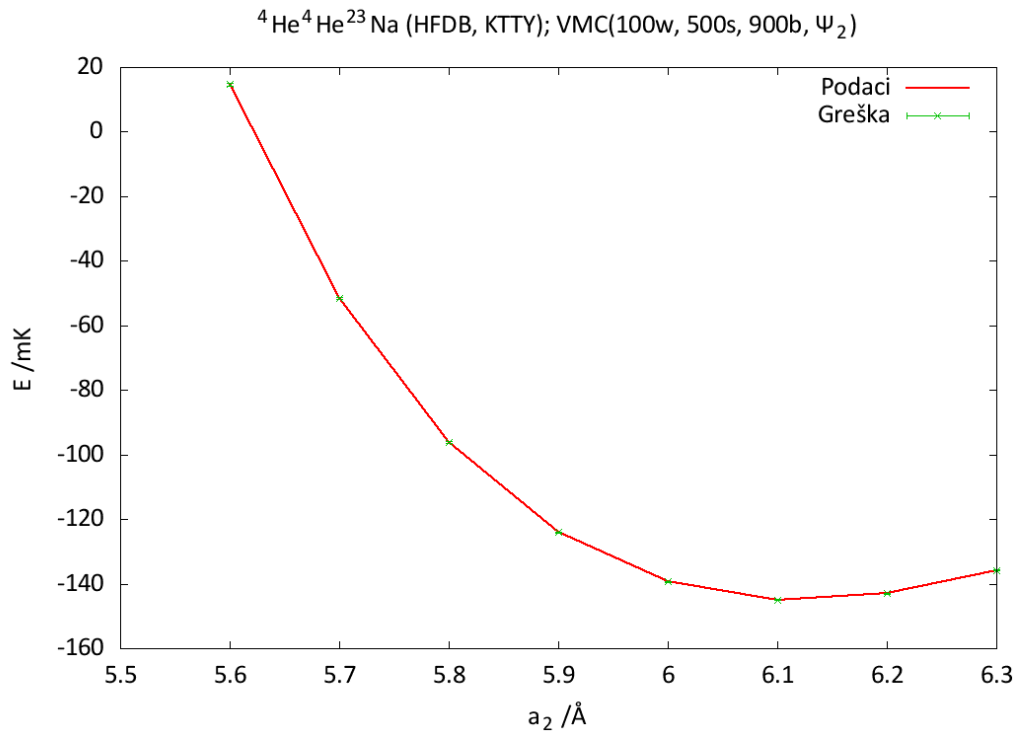
Slika 3.9.: Ovisnost energije  ${}^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  o parametru  $g_2$ .



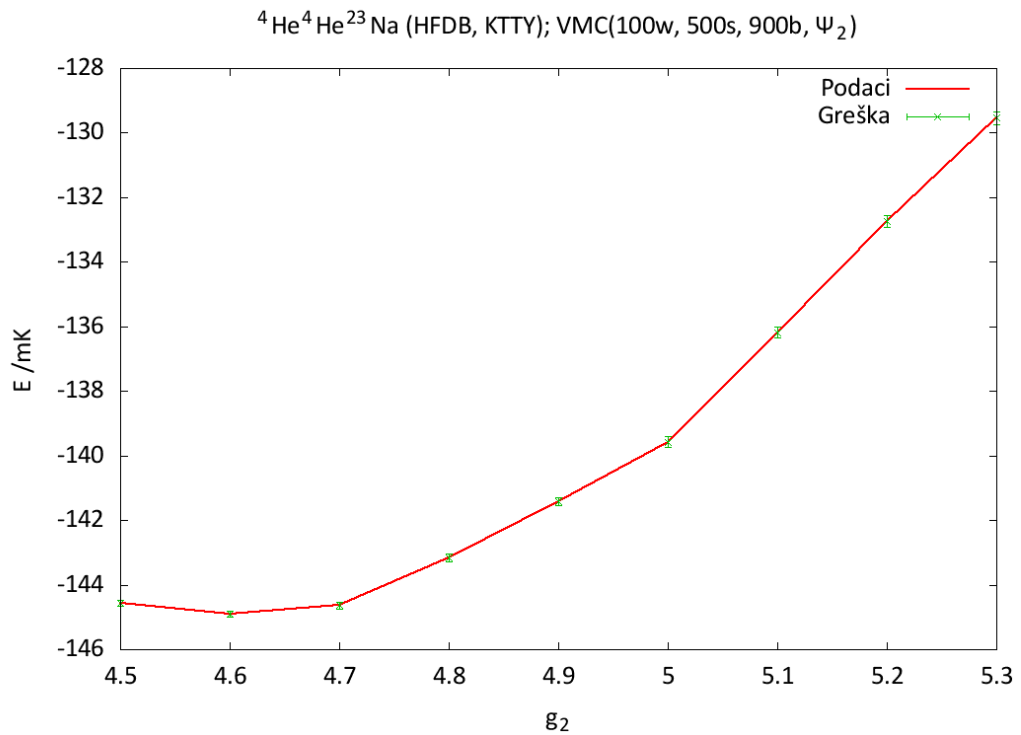
Slika 3.10.: Ovisnost energije  ${}^4\text{He}{}^4\text{He}{}^{23}\text{Na}$  o parametru  $a_1$ .



Slika 3.11.: Ovisnost energije  ${}^4\text{He}{}^4\text{He}{}^{23}\text{Na}$  o parametru  $g_1$ .



Slika 3.12.: Ovisnost energije  ${}^4\text{He}{}^4\text{He}{}^{23}\text{Na}$  o parametru  $a_2$ .



Slika 3.13.: Ovisnost energije  ${}^4\text{He}{}^4\text{He}{}^{23}\text{Na}$  o parametru  $g_2$ .

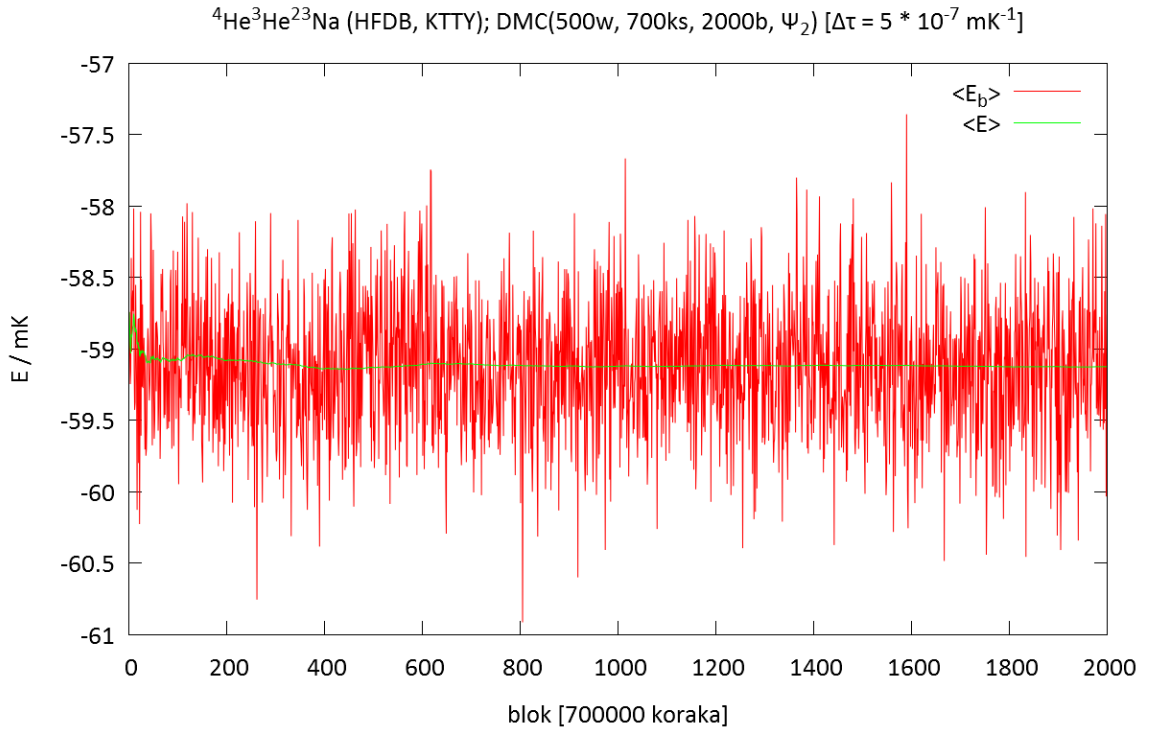
Na slikama 3.6., 3.7., 3.8. i 3.9. prikazane su ovisnosti energije o parametrima za klaster  ${}^4\text{He}{}^3\text{He}{}^{23}\text{Na}$ . Također na slikama 3.10., 3.11., 3.12. i 3.13. su prikazane ovisnosti en-

energije o parametrima za klaster  ${}^4\text{He}{}^4\text{He}{}^{23}\text{Na}$ . Možemo vidjeti da je raspon parametara uglavnom bio dobar, samo za  $g_2$  parametar trimera  ${}^4\text{He}{}^3\text{He}{}^{23}\text{Na}$  na slici 3.9. nismo sigurni da li je zaista odabrana vrijednost 4.4 bila minimum.

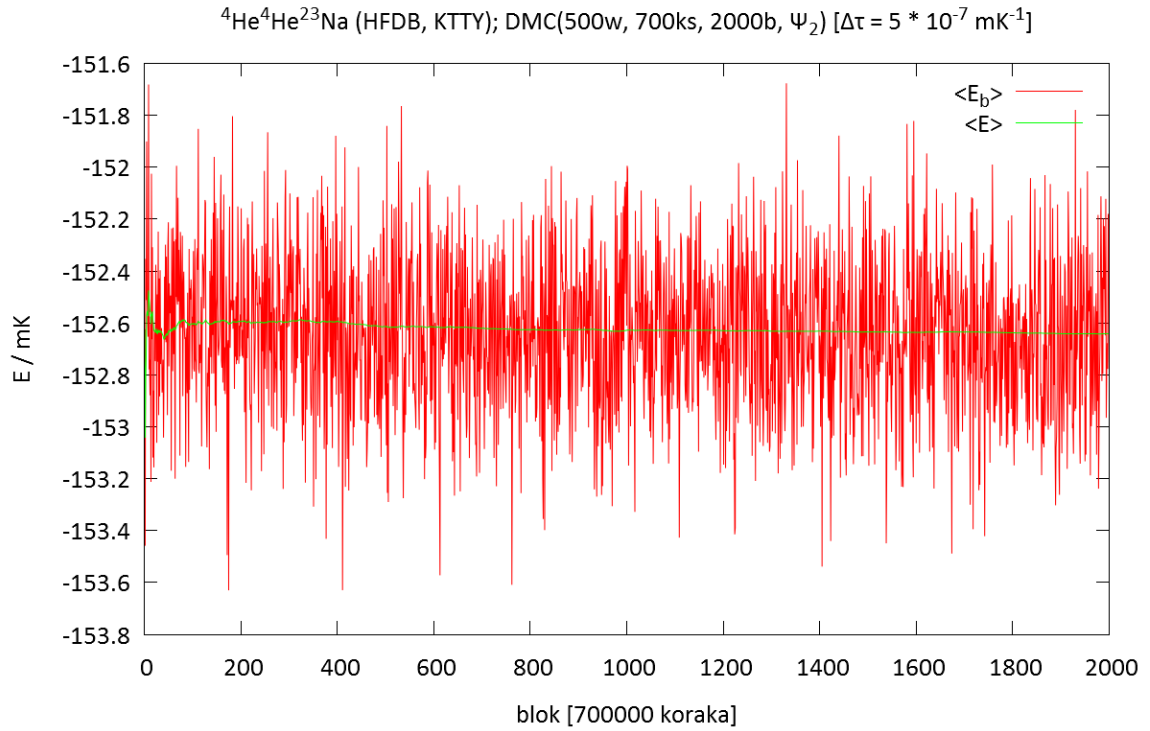
### 3.2. Difuzijski Monte Carlo

Optimalne parametre iz varijacijskog Monte Carla koristimo pri difuzijskom Monte Carlu.

Na slikama 3.14. i 3.15. prikazane su ovisnosti energije u imaginarnom vremenu, odnosno njihove vrijednosti po blokovima. Crvenom bojom je prikazana prosječna energija bloka  $\langle E_b \rangle$ , koja se počinje računati na početku svakog bloka, dok je zelenom bojom označena ukupna prosječna energija  $\langle E \rangle$  koja se računa od početka simulacije. Možemo vidjeti kako nam vrijednosti energija u pojedinom bloku osciliraju oko ukupne prosječne vrijednosti energije. Također možemo vidjeti da se ukupna prosječna energija stabilizirala.

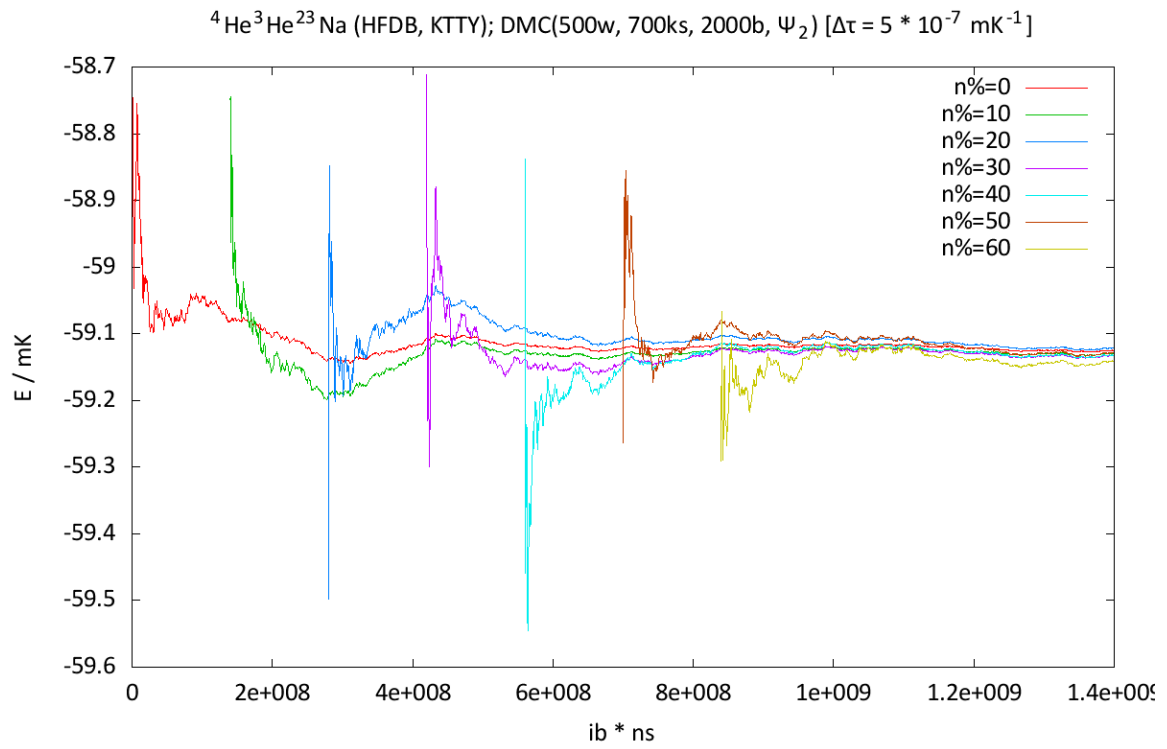


Slika 3.14.: Ovisnost energije o prijađenom vremenu(bloku) za  ${}^4\text{He}{}^3\text{He}{}^{23}\text{Na}$ . Crvenom bojom je prikazana prosječna energija po bloku  $\langle E_b \rangle$ , a zelenom ukupna prosječna energija  $\langle E \rangle$ . U zagradama je dan ukupan broj koraka u simulaciji.

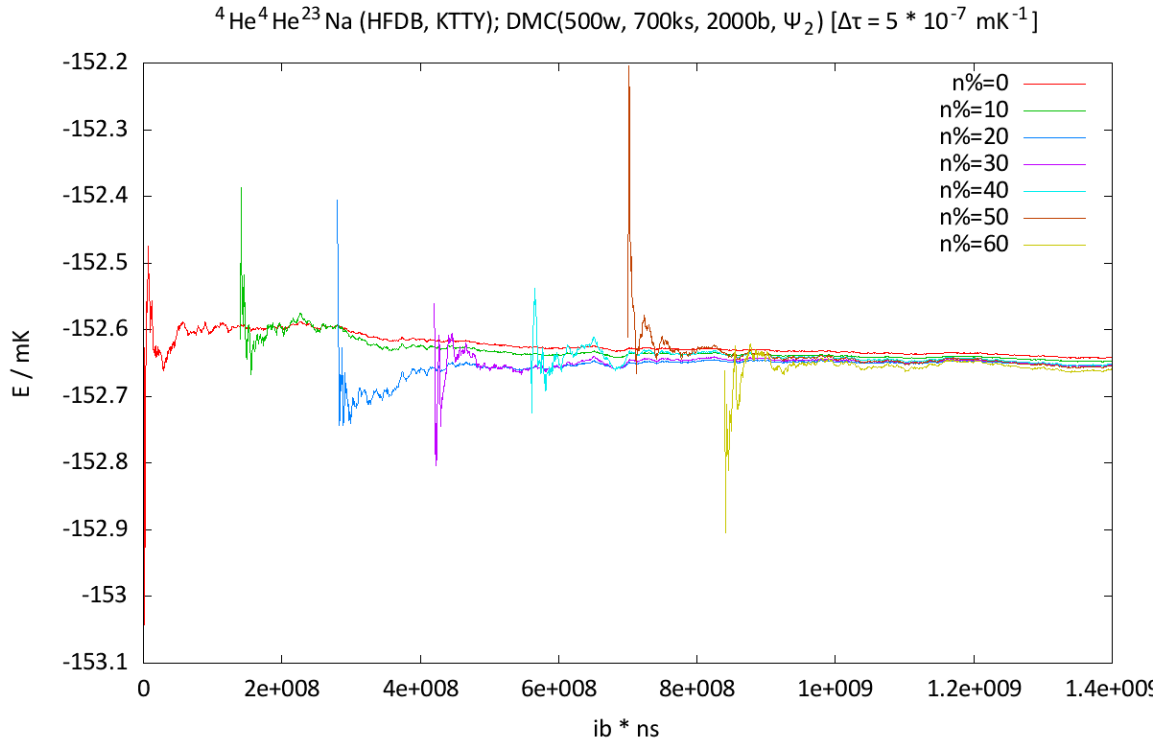


Slika 3.15.: Ovisnost energije o prijađenom vremenu(bloku) za  $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ . Crvenom bojom je prikazana prosječna energija po bloku  $\langle E_b \rangle$ , a zelenom ukupna prosječna energija  $\langle E \rangle$ . U zagradama je dan ukupan broj koraka u simulaciji.

Na slikama 3.16. i 3.17. prikazani su grafovi izračunate energije za različiti postotak preskočenih početnih blokova. Možemo primijetiti da konvergiraju prema istoj vrijednosti, te da se vrijednost stabilizirala.



Slika 3.16.: Ovisnost energije o prijađenom vremenu za  $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ . Prikazane su izračunate prosječne energije za različiti postotak preskočenih početnih blokova.



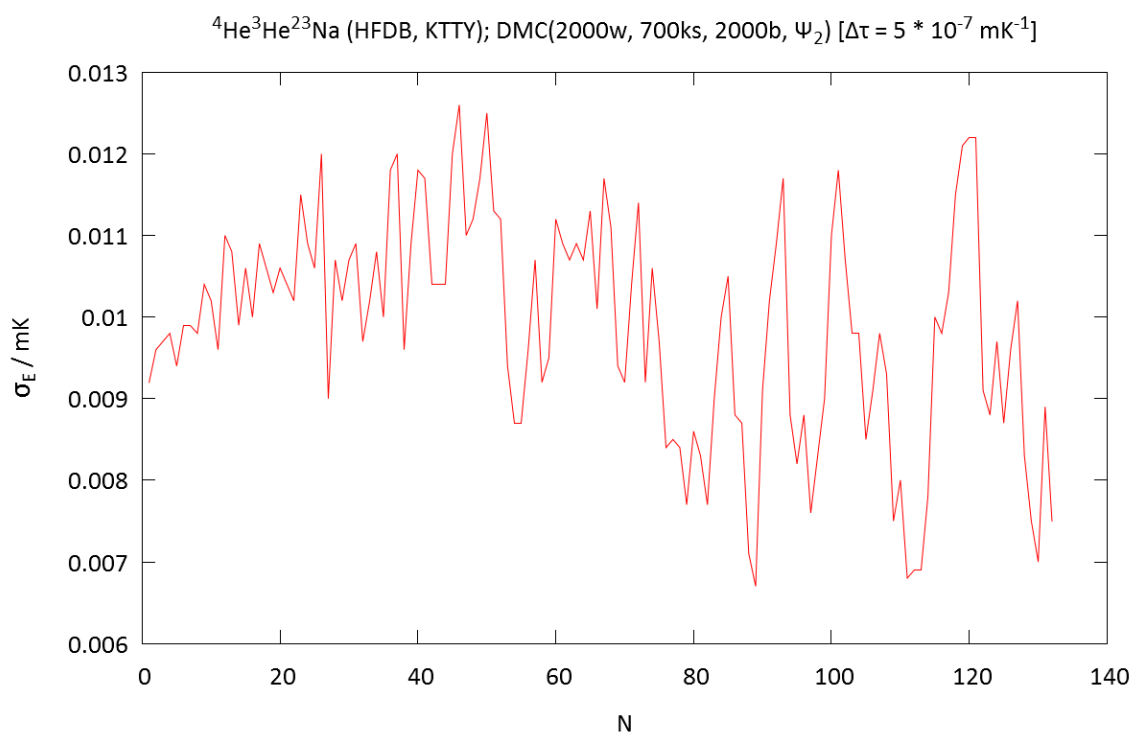
Slika 3.17.: Ovisnost energije o prijađenom vremenu za  ${}^4\text{He}{}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ . Prikazane su izračunate prosječne energije za različiti postotak preskočenih početnih blokova.

Kako u Metropolis algoritmu novu vrijednost neke veličine određujemo uvijek na osnovu prethodnih, dobiveni podaci su u nekoj mjeri korelirani. Formula za računanje standardne devijacije uzorka nezavisnih vrijednosti  $f$  je

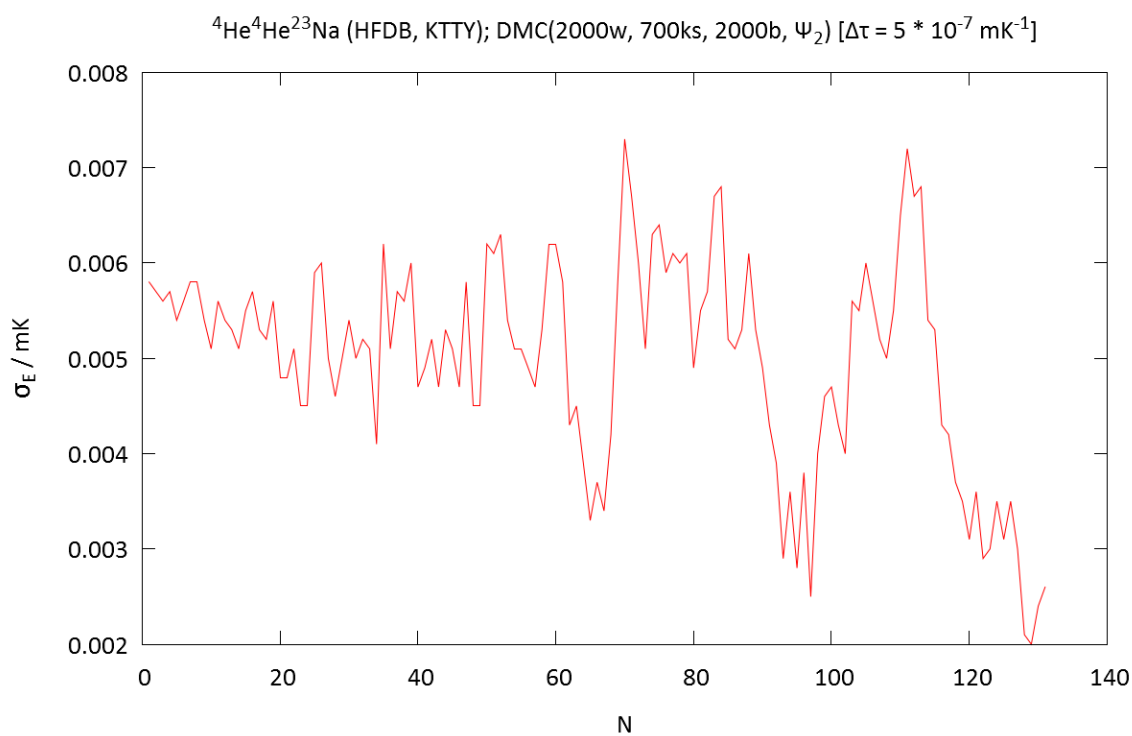
$$\sigma_f = \sqrt{\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{n - 1}}. \quad (65)$$

Da izbjegnemo utjecaj korelacija, podatke blokiramo tijekom simulacije, a nakon simulacije radimo dodatnu provjeru, ponovno spajamo  $N$  sukcesivnih blokova uzimajući njihovu srednju vrijednost, što nam daje novu grupu podataka. Zatim za svaki  $N$ , odnosno za svaku grupu podataka zasebno izračunamo standardnu devijaciju, te na kraju grafički prikažemo kako standardna devijacija ovisi o  $N$ , procjenjujući kojoj vrijednosti konvergiraju standardne devijacije.

Na slikama 3.18. i 3.19. prikazane su ovisnosti standardne devijacije energije o broju blokova u jednoj grupi. Kod 3.18. procjenjujemo da standardna devijacija iznosi oko 0.011 mK, a kod 3.19. oko 0.006 mK.



Slika 3.18.: Ovisnost standardne devijacije o broju grupiranih blokova za  $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ .



Slika 3.19.: Ovisnost standardne devijacije o broju grupiranih blokova za  $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ .

Preostali grafovi za ostale brojeve šetača i vremenske korake su slični.



Dobra procjena  $E_0$  postiže se eliminacijom ovisnosti energije o proizvoljno postavljenim parametrima simulacije poput srednjeg broja šetača i vremenskog koraka. Možemo ukloniti ovisnost energije o korištenom vremenskom pomaku tako da ekstrapoliramo procjenu energije osnovnog stanja za dani broj šetača za vrijednost  $E(0)$  koji odgovara nultom vremenskom pomaku  $\Delta\tau = 0$ . Na slici 3.20. prikazana je ovisnost izračunate energije o danom vremenskom koraku. Koristili smo 5 različitih vrijednosti vremenskih koraka, te je krivulja fitana na dobivene rezultate. Korištena funkcija za fit je parabola, odnosno

$$f(x) = a \cdot x^2 + c. \quad (66)$$

Na slici 3.22. je prikazana slična ovisnost, ali za  ${}^4\text{He}{}^4\text{He}{}^{23}\text{Na}$  slučaj.

Ovdje smo naime, isključili podatke za  $\Delta\tau = 25 \cdot 10^{-7} \text{mK}^{-1}$  jer nam program “puca” za tu vrijednost nakon nekog vremena. Naime tu rijetki šetači dolaze do nefizikalnog područja i poprimaju negativnu kinetičku energiju koja je za red veličine veća od potencijalne energije. Time broj šetača poprimi ogromnu vrijednost i vrtimo se u skoro beskonačnoj petlji. Inače za još ekstremnije nefizikalne vrijednosti program preskoči taj rezultat.

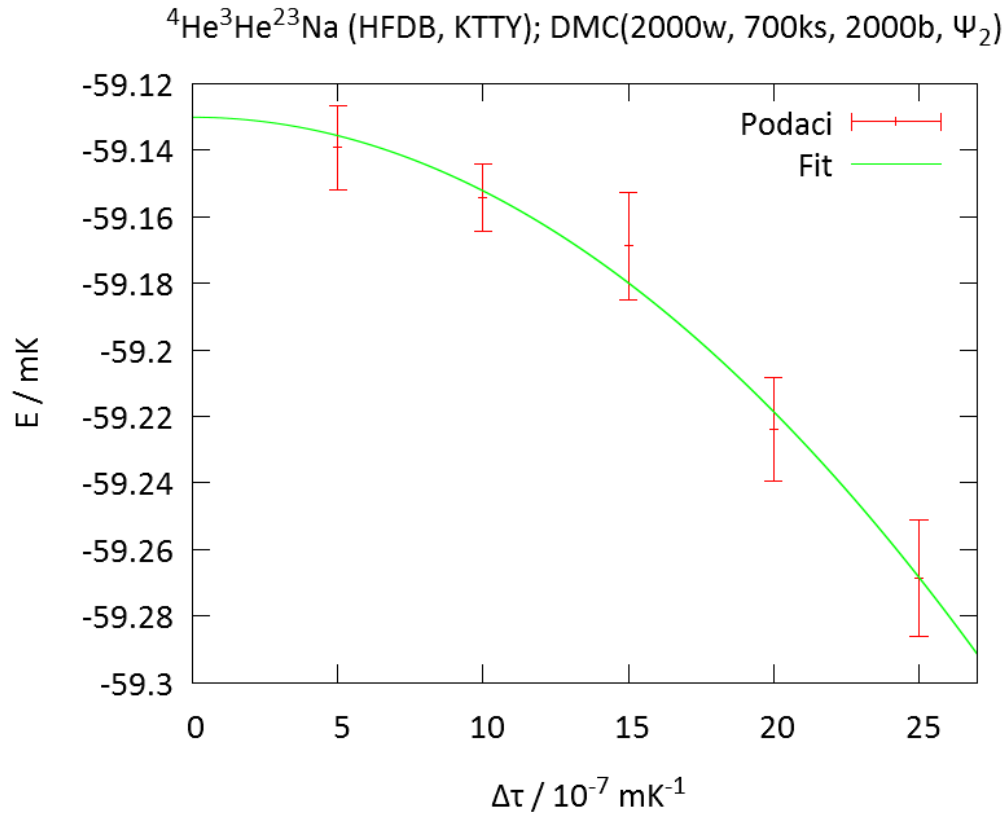
Na slikama vidimo da dobivamo kvadratnu ovisnost energije o vremenu. To je karakteristika DMC algoritma drugog reda, odnosno kvadratnog DMC-a (40).

Preostali grafovi za ostale brojeve šetača su slični.

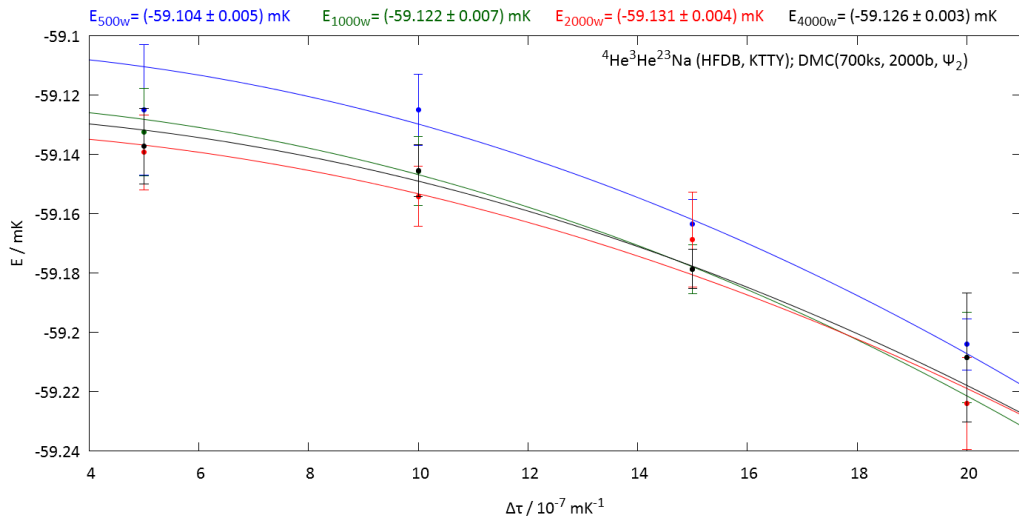
Također želimo smanjiti ovisnost o broju šetača. Na slikama 3.21. i 3.23. prikazani su fitovi energija za različite brojeve šetača.

Na vrhu grafova su navedene vrijednosti dobivene ekstrapolacijom.

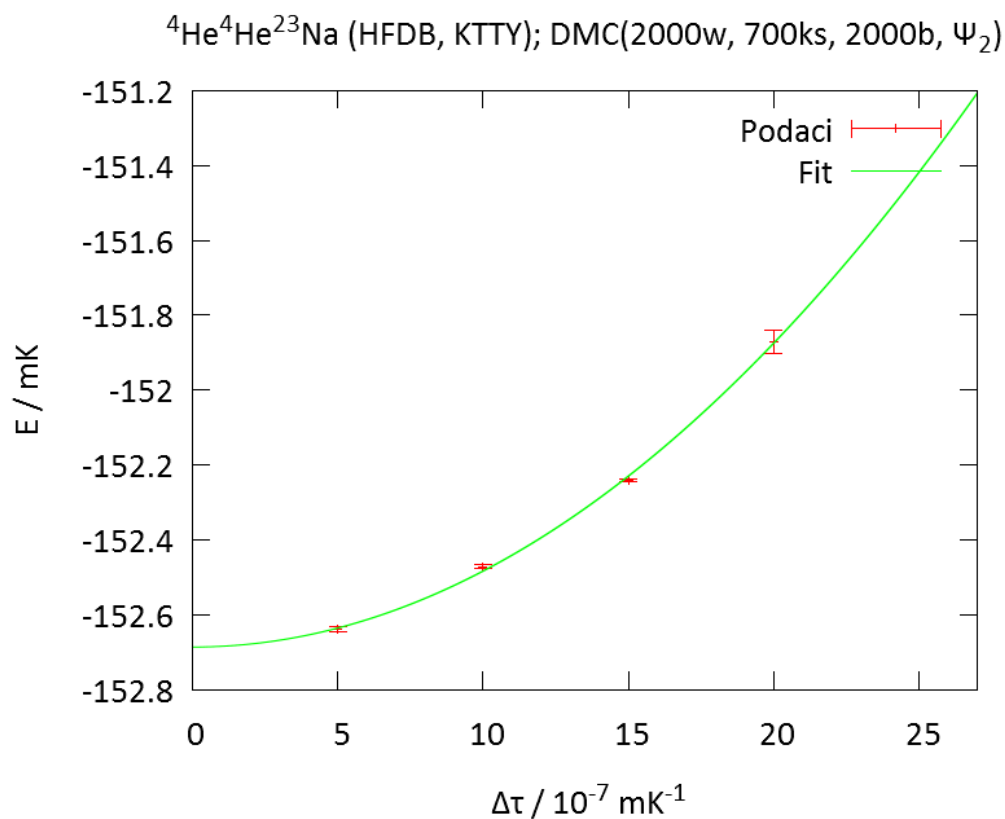
Povećanjem referentnog broja šetača  $N_w$  dolazi do konvergencije energije, te nakon dovoljno velikog broja šetača dobivena energija prestaje ovisiti o njima, što se može vidjeti na slikama 3.21. za  ${}^4\text{He}{}^3\text{He}{}^{23}\text{Na}$  trimer, odnosno na slici 3.23. za  ${}^4\text{He}{}^4\text{He}{}^{23}\text{Na}$  trimer.



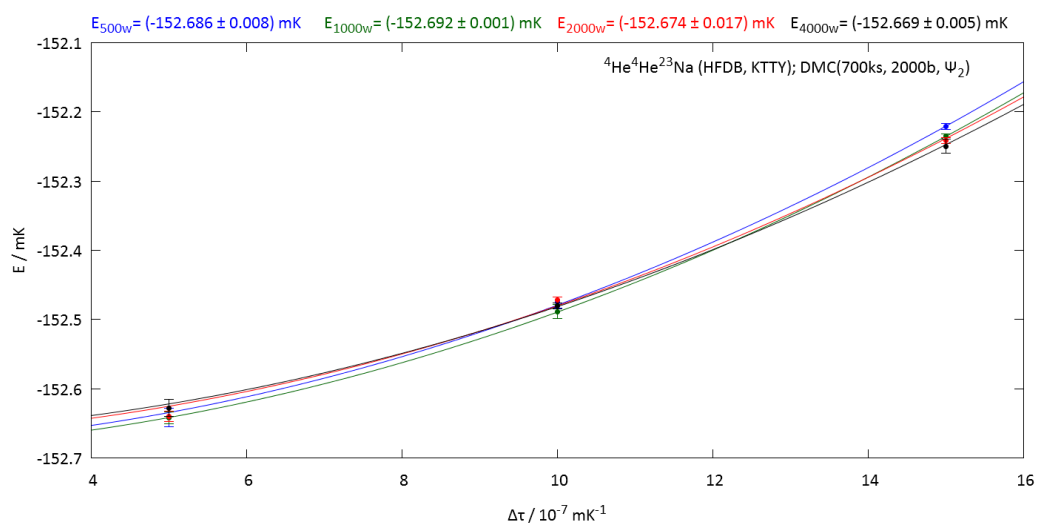
Slika 3.20.: Ovisnost izračunate energije o vremenskom koraku za  ${}^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ .



Slika 3.21.: Usporedba fitova energija za različite brojeve šetača za trimer  ${}^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ . Gore navedene energije dobivene su ekstrapolacijom za  $\Delta\tau = 0 \text{ mK}^{-1}$ .



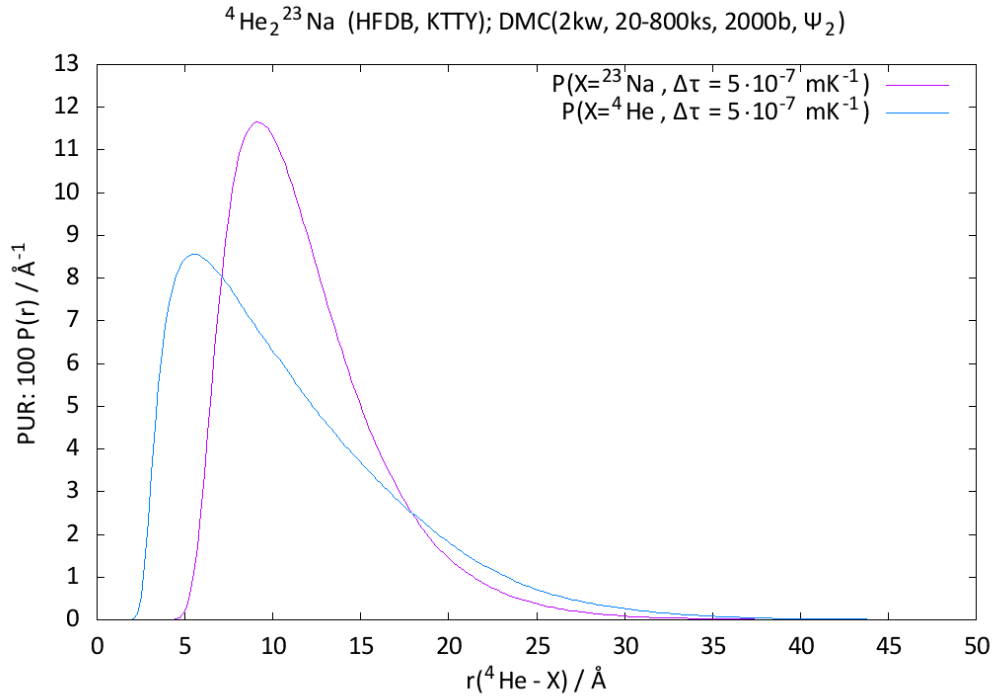
Slika 3.22.: Ovisnost izračunate energije o vremenskom koraku za  ${}^4\text{He}{}^4\text{He}{}^{23}\text{Na}$ .



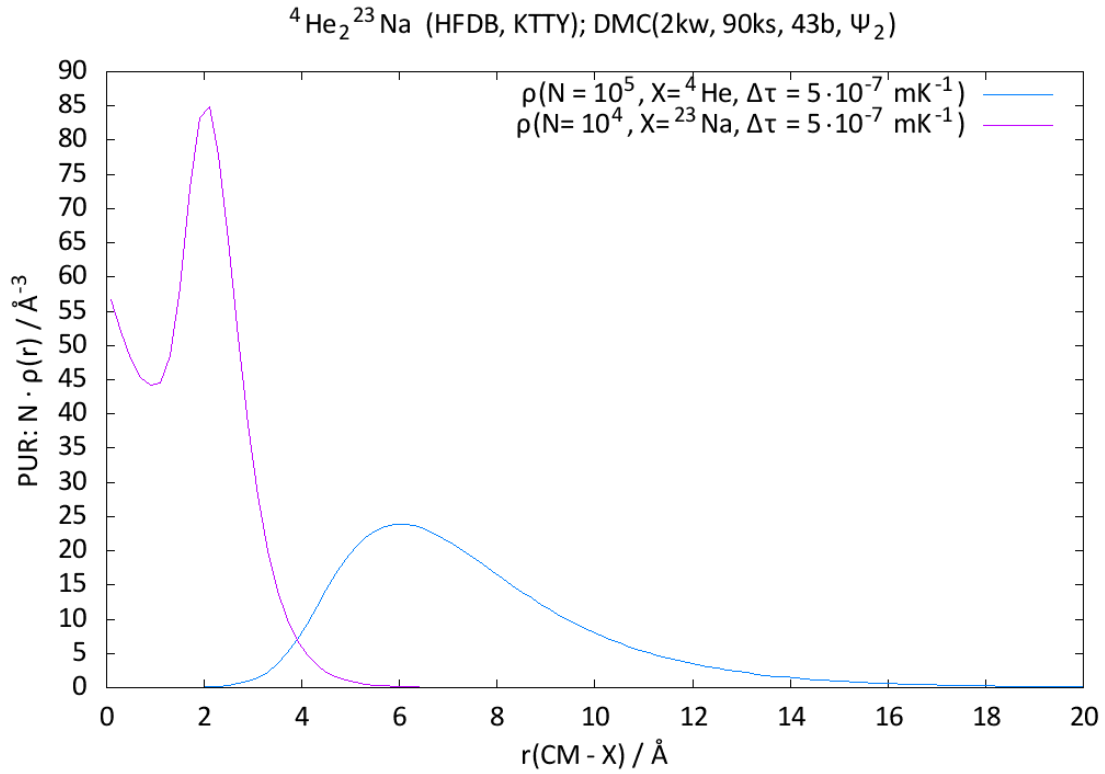
Slika 3.23.: Usporedba fitova energija za različite brojeve šetača za trimer  ${}^4\text{He}{}^4\text{He}{}^{23}\text{Na}$ . Gore navedene energije dobivene su ekstrapolacijom za  $\Delta\tau = 0 \text{ mK}^{-1}$ .

### 3.3. Prostorna razdioba

U DMC simulaciji brojani su atomi koji su se tijekom simulacije našli unutar područja između dviju koncentričnih sfera radijusa  $r$  i  $r + \Delta dr$  sa središtem u položaju drugih atoma, odnosno u centru mase (CM) u slučaju  $P(r)$  razdioba, odnosno u centru mase (CM) u slučaju  $\rho(r)$  razdioba. Brojanje je obavljeno korištenjem čistih estimatora. Usrednjavanjem dobivenih podataka određene su razdiobe međučestičnih udaljenosti  $P(r)$ , te profili gustoća čestica  $\rho(r_{\text{CM}})$  u odnosu na udaljenosti od centra mase  $r_{\text{CM}}$ .



Slika 3.24.: Distribucija udaljenosti  ${}^4\text{He}\text{--}{}^4\text{He}$  i  ${}^4\text{He}\text{--}{}^{23}\text{Na}$  za  ${}^4\text{He}{}^4\text{He}{}^{23}\text{Na}$  trimer.



Slika 3.25.: Distribucija udaljenosti  ${}^4\text{He}/{}^{23}\text{Na}$  od centra mase u  ${}^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$  trimeru.

Na slici 3.24. možemo primijetiti da se maksimum radijalne razdiobe međučestičnih udaljenosti  ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$  nalazi na manjoj udaljenosti, nego za slučaj  ${}^4\text{He}-{}^{23}\text{Na}$ . Međusobna udaljenost natrija i helija je u prosjeku veća od udaljenosti dva atoma helija. Slikovito, to bi izgledalo kao slaba privrženost natrija heliju.

Na slici 3.25. prikazana je distribucija udaljenosti centra mase i sastavnica trimera. Možemo uočiti da se atom helija nalazi dalje od centra mase, što je i očekivano, jer zbog manje mase, odnosno veće kinetičke energije lakše “izranja” prema rubu.

### 3.4. Skaliranje

Koristeći čiste estimatore difuzijskog Monte Carla određujemo prosječne kvadrate međučestičnih udaljenosti za trimere  ${}^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  i  ${}^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ . Podaci za trimer  ${}^3\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  određeni su u [31]. Podaci su dani u tablici 3.5..

	$\langle r_{12}^2 \rangle / \text{\AA}^2$	$\langle r_{13}^2 \rangle / \text{\AA}^2$	$\langle r_{23}^2 \rangle / \text{\AA}^2$
${}^3\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$	1580	905	905
${}^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$	439	225	361
${}^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$	170	165	165

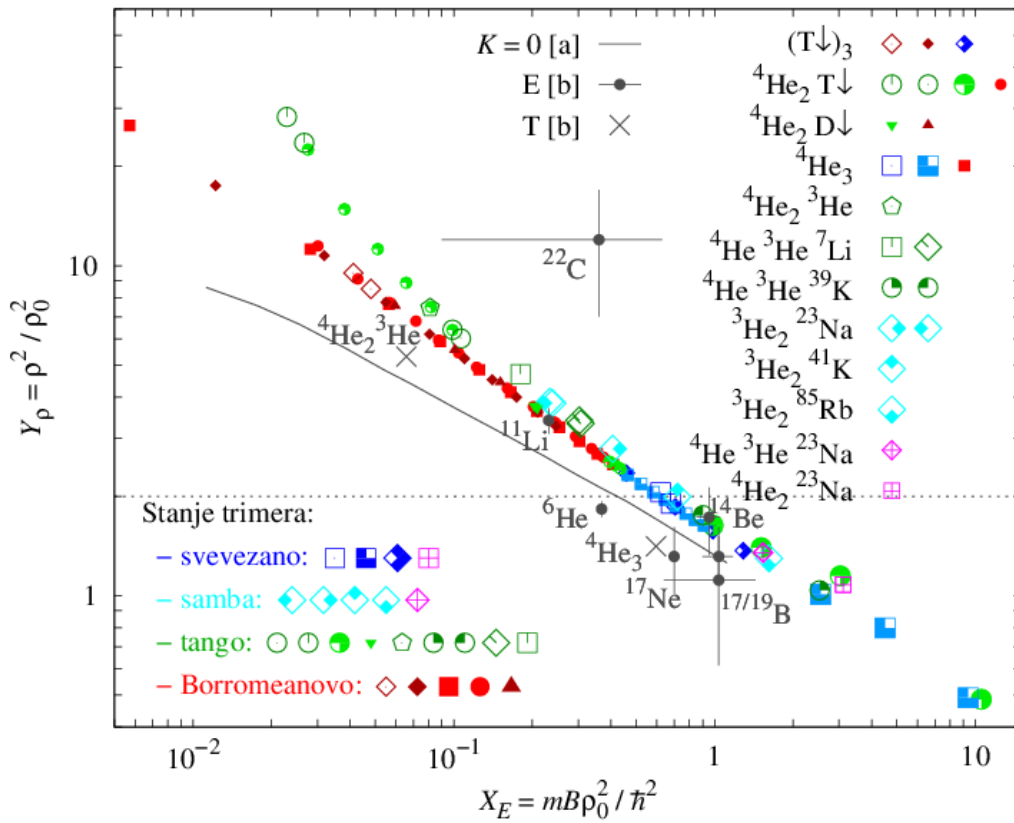
Tablica 3.5.: Prosjeci kvadrata međučestičnih udaljenosti za dane trimere.

Također su određene skalirane širine (62) i skalirane energije (63) dane u tablici 3.6..

	$Y_\rho$	$X_E$
$^3\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$	3,871	0,233
$^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$	1,352	1,532
$^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$	1,080	3,112

Tablica 3.6.: Prosječne međučestične udaljenosti za dane trimere.

Izračunati podaci o skaliranoj širini i skaliranoj energiji za  $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  i  $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$  prikazani su na slici 3.26. gdje su dodani na postojeći graf iz [31] [69].



Slika 3.26.: Skalirana širina  $Y_\rho$  prikazana u ovisnosti o skaliranoj energiji  $X_E$  za osnovno stanje trimera. Prazni ili 3/4 prazni simboli označavaju realistične sustave; ako postoje dva ista simbola, desni je rezultat aproksimacije ReVe modelom, a lijevi ili jedini rezultat dobiven realističnim potencijalom  $V(r)$ . Puni ili 3/4 puni simboli označavaju rezultate RmVm modela, a različitim bojama su razlučeni različiti tipovi trimera (tablica 1.1.). Veličina simbola veća je od greške. Za HeHeX trimere ( $X$  = alkalijski metal), lijevi (desni) simbol odgovara He-X interakciji Cvetko (KTTY). Horizontalna linija predstavlja halo granicu  $Y_\rho \approx 2$ . Radi usporedbe, dodano je: iz literature [a]=[6] linija za hipermoment  $K = 0$ ; iz [b]=[8] rezultati grubih teorijskih (T) procjena bez procijenjene greške za atomske klastere, te rezultati eksperimentalnih (E) mjerenja s pripadnim greškama za atomske jezgre.

## 4. Rasprava

U tablici 4.7. su uspoređeni dobiveni rezultati energije osnovnog stanja s onima iz literature.

	$^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$	$^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$	Metoda računanja (Potencijali)
Ovaj rad	-59.13 (0.011)	-152.674 (0.006)	DMC (HFDB,KTTY)
Ref. [71]		-152.68	Adijabatska hipersferna (SAPTSM, KTTY)
Ref. [28]	-18.3	-103.1	Adijabatska hipersferna (KTTY)
Ref. [72]		-119, -148.5	DMC (Duman-Smirnov/Tang-Toennies, KTTY)

Tablica 4.7.: Usporedba dobivenih rezultata energije s već poznatim vrijednostima. Energije su dane u jedinicama mK.

Za slučaj  $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$  trimera u literaturi su dane energije osnovnog stanja procijenjene različitim potencijalima i metodama. Rezultat dobiven u ovom radu gotovo je isti kao i u radu [71], gdje je korišten isti He-Na i sličan He-He potencijal, ali različita metoda. Kada usporedimo naš rezultat s vrijednostima iz rada [72], u kojem je korištena ista metoda računanja i isti potencijal za He-Na interakciju, dobivamo nižu procjenu energije u slučaju kada oni koriste Duman-Smirnov potencijal za He-He interakciju. Međutim, kada koriste Tang-Toennies potencijal za He-He interakciju, dobivamo bolje slaganje s našim rezultatom, gdje naš rezultat predviđa nižu energiju za oko 4 milikelvina. Iz toga možemo zaključiti da smo dobili zadovoljavajući rezultat za osnovno stanje trimera  $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$  zadovoljavajući.

Za slučaj  $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  trimera nađena je samo jedna već poznata vrijednost. Rezultati se i ne poklapaju, međutim u istom je radu [28] izračunata i vrijednost energije osnovnog stanja  $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$  koja se najmanje slaže s ostalim dostupnim rezultatima. Stoga je u ovom radu točnije procijenjena vrijednost energije osnovnog stanja za trimer  $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$ .

Prema skaliranim veličinama navedenim u tablici 3.6. trimeri  $^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  i  $^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$  ne zadovoljavaju uvjet za halo stanja (62). Sa slike 3.26. možemo primjetiti da He-He-Na trimeri proučeni u ovom radu su se smjestili na univerzalnoj liniji. Time smo dodatno potvrdili da univerzalni zakon vrijedi čak i ispod halo granice. Također možemo primjetiti da povećanjem mase sustava skalirana širina opada, a skalirana energija raste, što sa slike 3.26. možemo vidjeti kao pozicioniranje sustava niz univerzalnu liniju.

## 5. Zaključak

Metodom varjacijskog i difuzijskog Monte Carla u ovom su radu proučeni trimeri  ${}^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  i  ${}^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$ . Egzaktne vrijednosti veličina procijenjene su čistim i miješanim estimatorima. Izračunate su energije osnovnog stanja spomenutih klastera, te su određeni prosječni kvadrati međučestičnih udaljenosti, a za  ${}^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$  i razdioba međučestičnih udaljenosti i udaljenosti od centra mase. Dobili smo energiju osnovnog stanja za  ${}^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$  trimer do na grešku jednaku procjeni koji su dobili drugi autori [72] drugom metodom i sličnim modelom potencijala za He-He interakciju. Dakle dobiveno je izvrsno slaganje. Za  ${}^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  trimer dobivamo nižu energiju osnovnog stanja od dostupne vrijednosti iz literature. No, kako taj rad daje najvišu procjenu energije i za  ${}^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$  u odnosu na druge rezultate, možemo zaključiti da naš rezultat daje bolju procjenu. Dodatni proračuni su provedeni za ispitivanje halo stanja za prije navedene trimere i dobivamo da ne zadovoljavaju uvjet za halo stanja. No, usporedbom s grafom ovisnosti skalirane širine o skaliranoj energiji dobivamo da se trimeri  ${}^4\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  i  ${}^4\text{He}^4\text{He}^{23}\text{Na}$  nalaze na univerzalnoj liniji, čak i ispod granice za halo stanja. Usporedbom s  ${}^3\text{He}^3\text{He}^{23}\text{Na}$  trimerom i sa slike 3.26. vidimo da s većom masom sustava, trimer putuje na grafu niz liniju univerzalnosti. Daljnjim istraživanjem mogle bi se ispitati kutne raspodjele proučavanih trimera, kao i oblik koji tvore. Također bilo bi zanimljivo proučiti ostale kandidate za halo stanja i njihov položaj u odnosu na liniju univerzalnosti.



# Literatura

- [1] R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*. Taylor & Francis, London, 2002.
- [2] G. W. Drake (urednik), *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical physics*. Springer Würzburg, 2006.
- [3] B. L. Hammond, W. A. L. Jr., and P. J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*. World Scientific, Singapore, 1994.
- [4] L. Pollet, “Recent developments in quantum monte carlo simulations with applications for cold gases,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, no. 9, p. 094501, 2012. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0034-4885/75/i=9/a=094501>
- [5] V. Efimov, “Energy levels arising from resonant two-body forces in a three-body system,” *Physics Letters B*, vol. 33, no. 8, pp. 563 – 564, 1970. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370269370903497>
- [6] A. S. Jensen, K. Riisager, D. V. Fedorov, and E. Garrido, “Structure and reactions of quantum halos,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 76, pp. 215–261, Feb 2004. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.76.215>
- [7] I. Tanihata, H. Hamagaki, O. Hashimoto, Y. Shida, N. Yoshikawa, K. Sugimoto, O. Yamakawa, T. Kobayashi, and N. Takahashi, “Measurements of interaction cross sections and nuclear radii in the light  $p$ -shell region,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, pp. 2676–2679, Dec 1985. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.55.2676>
- [8] K. Riisager, “Halos and related structures,” *Physica Scripta*, vol. 2013, no. T152, p. 014001, 2013. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1402-4896/2013/i=T152/a=014001>
- [9] T. Frederico, A. Delfino, L. Tomio, and M. Yamashita, “Universal aspects of light halo nuclei,” *Progress in Particle and Nuclear Physics*, vol. 67, no. 4, pp. 939 – 994, 2012. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146641012000907>

- [10] F. Robicheaux, “Simple asymptotic potential model for finding weakly bound negative ions,” *Phys. Rev. A*, vol. 60, pp. 1706–1709, Aug 1999. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.60.1706>
- [11] M. Yamashita, L. Tomio, and T. Frederico, “Radii in weakly-bound light halo nuclei,” *Nuclear Physics A*, vol. 735, no. 1–2, pp. 40 – 54, 2004. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375947404001885>
- [12] J. P. Toennies, A. F. Vilesov, and K. B. Whaley., *Physics Today*, p. 31, 2001.
- [13] K. B. Whaley, “Structure and dynamics of quantum clusters,” *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 13, no. 1, pp. 41–84, 1994. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1080/01442359409353290>
- [14] E. Sola, J. Casulleras, and J. Boronat, “Ground-state energy and stability limit of  $^3\text{He}$  droplets,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 092515, Mar 2006. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.092515>
- [15] R. Guardiola and J. Navarro, “Stability chart of small mixed  $^4\text{He}$ – $^3\text{He}$  clusters,” *Phys. Rev. A*, vol. 68, p. 055201, Nov 2003. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.68.055201>
- [16] D. Bressanini and G. Morosi, “Stability of  $^3\text{He}2^4\text{He}_m$  and  $^3\text{He}_3^4\text{He}_m$   $L = 0,1$  clusters,” *Few-Body Systems*, vol. 34, no. 1-3, pp. 131–135, 2004. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/s00601-004-0022-x>
- [17] I. Bešlić, L. Markić, and S. Kilić, “Diffusion Monte Carlo study of the small mixed  $^3\text{He} - ^4\text{He}$  clusters,” *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 143, no. 5-6, pp. 257–265, 2006. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/s10909-006-9220-x>
- [18] D. Bressanini and G. Morosi, “Stability of  $^3\text{He}_2^4\text{He}_N$  and  $^3\text{He}_3^4\text{He}_N$   $l = 0$  clusters,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 133401, Apr 2003. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.133401>
- [19] W. L. McMillan, “Ground state of liquid  $\text{he}^4$ ,” *Phys. Rev.*, vol. 138, pp. A442–A451, Apr 1965. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.138.A442>
- [20] F. Luo, G. C. McBane, G. Kim, C. F. Giese, and W. R. Gentry, “The weakest bond: Experimental observation of helium dimer,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 4, 1993.
- [21] F. Luo, C. F. Giese, and W. R. Gentry, “Direct measurement of the size of the helium dimer,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, no. 3, 1996.

- [22] W. Schöllkopf and J. P. Toennies, “Nondestructive mass selection of small van der Waals clusters,” *Science*, vol. 266, no. 5189, pp. 1345–1348, 1994. [Online]. Available: <http://www.sciencemag.org/content/266/5189/1345.abstract>
- [23] —, “The nondestructive detection of the helium dimer and trimer,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, no. 3, 1996.
- [24] R. E. Grisenti, W. Schöllkopf, J. P. Toennies, G. C. Hegerfeldt, T. Köhler, and M. Stoll, “Determination of the bond length and binding energy of the helium dimer by diffraction from a transmission grating,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 2284–2287, Sep 2000. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.2284>
- [25] A. Kalinin, O. Kornilov, W. Schöllkopf, and J. P. Toennies, “Observation of mixed fermionic-bosonic helium clusters by transmission grating diffraction,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 113402, Sep 2005. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.113402>
- [26] J. Voigtsberger, S. Zeller, J. Becht, N. Neumann, F. Sturm, H.-K. Kim, M. Waitz, F. Trinter, M. Kunitski, A. Kalinin, J. Wu, W. Schöllkopf, D. Bressanini, A. Czasch, J. B. Williams, K. Ullmann-Pfleger, L. P. H. Schmidt, M. S. Schöffler, R. E. Grisenti, T. Jahnke, and R. Dörner, *Nat Commun*, vol. 5, p. 5765, 2014.
- [27] U. Kleinekathofer, K. Tang, J. Toennies, and C. Yiu, “Potentials for some rare gas and alkali-helium systems calculated from the surface integral method,” *Chemical Physics Letters*, vol. 249, no. 3–4, pp. 257 – 263, 1996. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261495013881>
- [28] J. Yuan and C. D. Lin, “Weakly bound triatomic  $\text{He}_2\text{Li}$  and  $\text{He}_2\text{Na}$  molecules,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 31, no. 15, p. L637, 1998. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0953-4075/31/i=15/a=001>
- [29] N. Tariq, N. A. Taisan, V. Singh, and J. D. Weinstein, “Spectroscopic detection of the  $\text{LiHe}$  molecule,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 153201, Apr 2013. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.153201>
- [30] Y. Li, W. Zhang, Q. Gou, H. Song, and T. Shi, “Search for borromean states in the  $\text{He} - \text{He} - \text{Rb}$  triatomic system,” *Phys. Rev. A*, vol. 82, p. 022515, Aug 2010. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.82.022515>
- [31] P. Stipanović, L. V. Markić, I. Bešlić, and J. Boronat, “Universality in molecular halo clusters,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, p. 253401, Dec 2014. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.253401>

- [32] T. B. Ottenstein, T. Lompe, M. Kohnen, A. N. Wenz, and S. Jochim, “Collisional stability of a three-component degenerate fermi gas,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 203202, Nov 2008. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.203202>
- [33] J. H. Huckans, J. R. Williams, E. L. Hazlett, R. W. Stites, and K. M. O’Hara, “Three-body recombination in a three-state fermi gas with widely tunable interactions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 165302, Apr 2009. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.165302>
- [34] N. Gross, Z. Shotan, S. Kokkelmans, and L. Khaykovich, “Observation of universality in ultracold  $^7\text{Li}$  three-body recombination,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 163202, Oct 2009. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.163202>
- [35] G. Barontini, C. Weber, F. Rabatti, J. Catani, G. Thalhammer, M. Inguscio, and F. Minardi, “Observation of heteronuclear atomic efimov resonances,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 043201, Jul 2009. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.043201>
- [36] T. K. Lim, S. K. Duffy, and W. C. Damer, “Efimov state in the  $^4\text{He}$  trimer,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 38, pp. 341–343, Feb 1977. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.38.341>
- [37] E. Braaten and H.-W. Hammer, *Ann. Phys.*, p. 120, 2007.
- [38] M. Kunitski, S. Zeller, J. Voigtsberger, A. Kalinin, L. P. H. Schmidt, M. Schöffler, A. Czasch, W. Schöllkopf, R. E. Grisenti, T. Jahnke, D. Blume, and R. Dörner, “Observation of the Efimov state of the helium trimer,” *Science*, vol. 348, no. 6234, pp. 551–555, 2015. [Online]. Available: <http://www.sciencemag.org/content/348/6234/551.abstract>
- [39] I. Tanihata, H. Hamagaki, O. Hashimoto, S. Nagamiya, Y. Shida, N. Yoshikawa, O. Yamakawa, K. Sugimoto, T. Kobayashi, D. Greiner, N. Takahashi, and Y. Nojiri, “Measurements of interaction cross sections and radii of he isotopes,” *Physics Letters B*, vol. 160, no. 6, pp. 380 – 384, 1985. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037026938590005X>
- [40] E. Braaten and H.-W. Hammer, “Universality in few-body systems with large scattering length,” *Physics Reports*, vol. 428, no. 5–6, pp. 259 – 390, 2006. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157306000822>
- [41] T. Frederico, L. Tomio, A. Delfino, M. Hadizadeh, and M. Yamashita, “Scales and universality in few-body systems,” *Few-Body Systems*, vol. 51, no. 2-4, pp. 87–112, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/s00601-011-0236-7>

- [42] A. S. Jensen, K. Riisager, D. V. Fedorov, and E. Garrido, “Classification of three-body quantum halos,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 61, no. 3, p. 320, 2003. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0295-5075/61/i=3/a=320>
- [43] K. Riisager, D. V. Fedorov, and A. S. Jensen, “Quantum halos,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 49, no. 5, p. 547, 2000. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0295-5075/49/i=5/a=547>
- [44] W. Schöllkopf and J. P. Toennies, “Nondestructive mass selection of small van der waals clusters,” *Science*, vol. 266, no. 5189, pp. 1345–1348, 1994. [Online]. Available: <http://www.sciencemag.org/content/266/5189/1345.abstract>
- [45] J. Voigtsberger, S. Zeller, J. Becht, N. Neumann, F. Sturm, H.-K. Kim, M. Waitz, F. Trinter, M. Kunitski, A. Kalinin *et al.*, “Imaging the structure of the trimer systems  $^4\text{He}_3$  and  $^3\text{He}^4\text{He}_2$ ,” *Nature communications*, vol. 5, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms6765>
- [46] B. D. Esry, C. D. Lin, and C. H. Greene, “Adiabatic hyperspherical study of the helium trimer,” *Phys. Rev. A*, vol. 54, pp. 394–401, Jul 1996. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.54.394>
- [47] D. Ceperly and M. Kalos, *Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics*. Springer, Berlin, Heidelberg, and New York, 1979.
- [48] D. Feenberg, *Theory of Quantum fluids*. Academic Press, New York, 1969.
- [49] P. Nozières and D. Pines, *The Theory of Quantum fluids*. Addison-Wesley, New York, 1990, vol. I and II.
- [50] J. Navarro and A. Polls, *Microscopic Quantum Many-Body Theories and Their Applications*. Springer, Berlin, 1998.
- [51] R. Jastrow, “Many-body problem with strong forces,” *Phys. Rev.*, vol. 98, pp. 1479–1484, Jun 1955. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.98.1479>
- [52] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. M. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, vol. 21, p. 1087, 1953.
- [53] S. Caracciolo and A. Fabrocini, *Monte Carlo Methods in Theoretical Physics*,. ETS Editrice, Pisa, 1991.
- [54] M. H. Kalos, “Monte carlo calculations of the ground state of three- and four-body nuclei,” *Phys. Rev.*, vol. 128, pp. 1791–1795, Nov 1962. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.128.1791>
- [55] —, *J. Comp. Phys.*, vol. 1, p. 127, 1966.

- [56] M. H. Kalos, D. Levesque, and L. Verlet, “Helium at zero temperature with hard-sphere and other forces,” *Phys. Rev. A*, vol. 9, pp. 2178–2195, May 1974. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.9.2178>
- [57] M. H. Kalos, M. A. Lee, P. A. Whitlock, and G. V. Chester, “Modern potentials and the properties of condensed  $^4\text{He}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 24, pp. 115–130, Jul 1981. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.24.115>
- [58] P. A. Whitlock, D. M. Ceperley, G. V. Chester, and M. H. Kalos, “Properties of liquid and solid  $^4\text{He}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 19, pp. 5598–5633, Jun 1979. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.19.5598>
- [59] J. B. Anderson, “A random walk simulation of the schrodinger equation,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 63, no. 4, pp. 1499–1503, 1975. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/63/4/10.1063/1.431514>
- [60] —, “Quantum chemistry by random walk,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 65, no. 10, pp. 4121–4127, 1976. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/65/10/10.1063/1.432868>
- [61] —, “Quantum chemistry by random walk: Higher accuracy,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 73, no. 8, pp. 3897–3899, 1980. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/73/8/10.1063/1.440575>
- [62] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, Aug 1980. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- [63] P. J. Reynolds, D. M. Ceperley, B. J. Alder, and W. A. Lester, “Fixed-node quantum monte carlo for molecules,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 77, no. 11, pp. 5593–5603, 1982. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/77/11/10.1063/1.443766>
- [64] S. A. Chin, “Quadratic diffusion monte carlo algorithms for solving atomic many-body problems,” *Phys. Rev. A*, vol. 42, pp. 6991–7005, Dec 1990. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.42.6991>
- [65] H. A. Forbert and S. A. Chin, “Fourth-order diffusion monte carlo algorithms for solving quantum many-body problems,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 144518, Mar 2001. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.144518>
- [66] J. Boronat, *Advances in Quantum Many-Body Theory: Microscopic approaches to quantum liquids in confined geometries*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004, vol. 4, 2. poglavlje: "Monte Carlo simulations at zero temperature: Helium in one, two and three dimensions", 21-34. str.

- [67] K. S. Liu, M. H. Kalos, and G. V. Chester, “Quantum hard spheres in a channel,” *Phys. Rev. A*, vol. 10, pp. 303–308, Jul 1974. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.10.303>
- [68] J. Casulleras and J. Boronat, “Unbiased estimators in quantum monte carlo methods: Application to liquid  $^4\text{He}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. 3654–3661, Aug 1995. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.3654>
- [69] P. Stipanović, “Stability and universality of small quantum clusters and adsorption effects of graphene and cesium on ground state of small helium clusters,” Ph.D. dissertation, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek, 2015. [Online]. Available: <http://digre.pmf.unizg.hr/id/eprint/4006>
- [70] R. A. Aziz, F. R. McCourt, and C. C. Wong, “A new determination of the ground state interatomic potential for  $\text{He}_2$ ,” *Molecular Physics*, vol. 61, no. 6, pp. 1487–1511, 1987. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1080/00268978700101941>
- [71] H. Suno and B. D. Esry, “Adiabatic hyperspherical study of weakly bound helium–helium–alkali-metal triatomic systems,” *Phys. Rev. A*, vol. 82, p. 062521, Dec 2010. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.82.062521>
- [72] C. D. Paola, F. A. Gianturco, F. Paesani, G. Delgado-Barrio, S. Miret-Artés, P. Villarreal, I. Baccarelli, and T. González-Lezana, “Ground states of weakly bound three-atom systems: energies and shapes of  $^4\text{He}_2X$  clusters from monte carlo calculations,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 35, no. 12, p. 2643, 2002. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0953-4075/35/i=12/a=302>

## A Potencijali interakcije

### A.1. HFDB

Zbog pojave pouzdanijih eksperimentlanih podataka 1987. Aziz et al. konstruiraju poboljšanu verziju He-He potencijala. Prethodno se Hartree-Fock model s prigušenom disperzijom (HFD) pokazao pogodnim za prilagodbu eksperimentalnim mjerenjima. Čini ga kombinacija numeričkih proračuna i eksperimentlano dobivenih veličina. Odbojni dio potencijala dobiven je *ab initio* proračunom za sustave s popunjenim ljuskama, odnosno metodom samousklađenog polja (SCF, engl. *self consistent field*) koju su prvi primjenili Hartree i Fock (HF). Za početne disperzijske koeficijente  $C_6, C_8, C_{10}$  uzete su tada poznate *ab initio* vrijednosti za koje je kasnije napravljena finija prilagodba podešavanjem unutar eksperimentalne greške. Parametarski zadan analitički izraz

$$V_{HeHe}(r) = \epsilon \left( V_B(x) - F(x) \sum_{j=0}^2 c_{2j+6} / x^{2j+6} \right) \quad (67)$$

prilagođavan je dobivenim podacima za različite udaljenosti  $x = r/r_m$ . gdje je

$$V_B^*(x) = A^* \exp(-\alpha^* x + \beta^* x^2) \quad (68)$$

Za udaljenosti manje od  $D$  uvedeno je gušenje

$$F(x) = \begin{cases} \exp\left(-\left(\frac{D}{x} - 1\right)^2\right) & ; x \leq D \\ 1 & ; x \geq D \end{cases} \quad (69)$$

čime je postignuto trnjenje asimptotskog dugodosežnog privlačenja koje prestaje biti valjano na malim udaljenostima. Fitanjem na *ab initio* vrijednosti, određene su konačne vrijednosti svih parametara koji nisu prethodno navedeni osim  $\beta^*, D, \epsilon, r_m$ . Potonji su korišteni za prilagodbu modela eksperimentalnim podacima. Tako dobiveni HFDB potencijal s parametrima danim u tablici 1.8. , bio je u skladu s kratkodosežnim i dugodosežnim *ab initio* proračunima kao i s tada dostupnim eksperimentalnim podacima.

$A^* = 184431.01$	$\alpha^* = 10.43329537$	$c_6 = 1.36745214$	$C_6 = 1.461 \text{ au}$	$D = 1.4826$
$\epsilon = 10.948 \text{ K}$	$\beta^* = -2.27965105$	$c_8 = 0.42123807$	$C_8 = 14.11 \text{ au}$	$\frac{\sigma}{\text{\AA}} = 2.6369$
$r_m = 2.963 \text{ \AA}$	$\beta = -0.259660$	$c_{10} = 0.17473318$	$C_{10} = 183.5 \text{ au}$	

Tablica 1.8.: Parametri HFDB potencijala [69].



## A.2. KTTY

Numerički dobiveni podaci potencijala interakcije helija s alkalijskim i zemnoalkalijskim metalima fitani su na jednostavan model, kojeg prema inicijalima autora nazivamo KTTY. Tako je KTTY model opisan izrazom:

$$V_{He_A}(r) = A \exp(-b_1 r + b_2 r^2) + \sum_{n=3}^8 f_{2n}(r, b'(r)) \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \quad (70)$$

gdje su  $A$ ,  $b_1$  i  $b_2$  parametri fita,  $C_{2n}$  konstantni asimptotski koeficijenti te  $f_{2n}$  funkcije prigušenja

$$f_{2n}(r, b'(r)) = 1 - \exp(-b'(r) \cdot r) \sum_{k=0}^{2n} \frac{[b'(r) \cdot r]^k}{k!} \quad (71)$$

gdje je  $b'(r)$  derivacija argumenata eksponencijalne funkcije odbojnog dijela

$$b'(r) = -b_1 + 2b_2 r \quad (72)$$

Parametri potencijala interakcije helija s natrijem dani su u tablici  
Disperzijske koeficijente višeg reda od 10. zapisali su rekursivnom relacijom

$$C_{2n} = \left( \frac{C_{2n-2}}{C_{2n-4}} \right)^3 C_{2n-6} \quad (73)$$

Sustav	$A/\text{au}$	$b_1/\text{au}$	$b_2/\text{au}$	$C_6/\text{au}$	$C_8/\text{au}$	$C_{10}/\text{au}$
He - Na	2.218564	1.00872	0.00399053	23.768	1307.6	94563.2

Tablica 1.9.: Parametri za KTTY model potencijala dani u atomskim jedinicama (au) te prikazani za interakciju helij-alkalijski metal [69].